

Aufbau und Erprobung einer Molekularstrahlapparatur für die Präparation, Massenselektion, Deposition und Oberflächenstreuung von reinen und legierten Blei- und Zinnclusterkationen

Vom Fachbereich Chemie
der Technische Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

genehmigte
Dissertation

vorgelegt von

Dipl.- Chemiker Mike Turra
aus Eutin

Berichterstatter: Prof. Dr. R. Schäfer
Mitberichterstatter: Prof. Dr. P. Claus
Tag der Einreichung: 25. Mai 2008
Tag der Mündlichen Prüfung: 7. Juli 2008

Darmstadt 2008

D 17

Die vorliegende Arbeit wurde im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. Rolf Schäfer in der Zeit vom 30.08.2003 bis 15.05.2008 im Fachbereich Chemie am Institut für Physikalische Chemie der Technischen Universität Darmstadt angefertigt.

Zusammenfassung

Im Rahmen der Arbeit wurde eine Molekularstrahlapparatur entwickelt, mit der die Präparation, Selektion, Deposition und Oberflächenstreuung von reinen und legierten Clustern ohne eine Veränderung des Versuchsaufbaus durchgeführt werden konnte. Für die Clusterherstellung wurde eine Laserverdampfungsquelle aufgebaut, die hohe Intensitäten an kleinen, geladenen Metall- und Bimetallclustern lieferte. Die Massenselektion wurde durch die Kombination eines kollinear zum Clusterstrahl aufgebauten Flugzeitmassenspektrometers mit einem pulsaren, elektrostatischen Ionenspiegel realisiert. Durch einen neu entwickelten quasi-kontinuierlichen Betriebsmodus konnte die Transmission der Massenselektionseinheit um einen Faktor 10 bis 40 gegenüber herkömmlichen Flugzeitspektrometern gesteigert werden. Der Einsatz einer gepulsten Abbremsereinheit führte zu einer Verbesserung der relativen Energieauflösung der Apparatur auf 2% bei gleichbleibender Transmission.

Aus der oberflächen-induzierten Dissoziation wurde mit der Apparatur erstmals das reaktive Streuverhalten von kleinen Bleiclusterkationen mit 3 bis 20 Atomen verfolgt. Da solche Streuexperimente eine empfindliche Sonde sind, um die Wechselwirkung von Clustern mit Oberflächen zu studieren, wurde die hyperthermische Streuung an einer Graphitoberfläche systematisch in Abhängigkeit der Kollisionsenergie und der Clustergröße untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass im untersuchten Kollisionsenergiebereich von bis zu 400 eV neben Elektronentransferreaktionen auch Fragmentations- sowie Implantationsprozesse eine wichtige Rolle spielten. Das beobachtete Fragmentationsverhalten für kleine Kollisionsenergien deutete auf einen unimolekularen, sequenziellen Verlust von neutralen Atomen hin. Mit Hilfe quantenchemisch berechneter Bindungsenergien wurde die Kinetik dieser unimolekularen Zerfallsprozesse exemplarisch für Pb_{10}^+ auf der Basis der RRK-Theorie quantitativ modelliert. Außerdem wurden die Grenzen dieses Vorgehens für große Kollisionsenergien aufgezeigt.

Beim Vergleich des Fragmentationsverhaltens von Bleiclustern mit Elementclustern gleicher Größe des leichteren Homologen Zinn offenbarten sich deutliche Unterschiede, da die Zinnclustern bevorzugt in stabile Untereinheiten dissoziieren. Die reaktive Streuung wies somit auf eine unterschiedliche elektronische und geometrische Struktur von kleinen Zinn- und Bleiclustern hin, was ebenfalls durch neuere quantenchemische Untersuchungen gestützt wird.

Abschließend wurde die Streuung der Bimetallcluster Sn_9Pb^+ und Pb_9Sn^+ an einer HOPG-Oberfläche durchgeführt. Das Dissoziationsverhalten von Sn_9Pb^+ deutete ebenfalls auf ein bevorzugtes Abspalten des Bleiatoms hin, während beim Pb_9Sn^+ über den ganzen Kollisionsenergiebereich Fragmentationen nachgewiesen werden konnten, die weiterhin das Sn-Atom enthalten. Diese Beobachtung zeigt, dass die Bindungsenergie von einzelnen Sn-Atomen in kleinen Bleiclustern offensichtlich deutlich größer ist als für den umgekehrten Fall. Somit eröffnet sich durch die oberflächen-induzierte Dissoziation die Möglichkeit, die Bindungsverhältnisse von legierten Clustern systematisch zu untersuchen.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	6
2	Experimenteller Teil	10
2.1	Übersicht	10
2.2	Vakuumsystem	13
2.3	Clustererzeugung	15
2.3.1	Aufbau und Funktionsprinzip der Laserverdampfungsquelle	15
2.3.2	Optimierung der Bedingungen für die Clustersynthese	17
2.4	Nachweis der Clusterionen	21
2.4.1	Zeitliche Fokussierung von Ionen gleicher Masse und Ladung	21
2.4.2	Konstruktion des Massenspektrometers mit erhöhter Transmission	24
2.4.3	Ionendetektor	28
2.4.4	Optimierung des Spektrometers	29
2.4.5	Ionenstrommessung und Ionenoptik	33
2.5	Die Massenselektion mit Hilfe des Ionenspiegels	37
2.6	Die Probenpräparation und das SID-Experiment	41
2.6.1	Implantation und sanftes Landen massenselektierter Cluster	41
2.6.2	Das SID Experiment	45
2.7	Die elektronische Verschaltung und Übersicht über die Pulsfolgen	49
2.8	Das Rastertunnelmikroskop	52
2.8.1	Prinzip und Aufbau des Rastertunnelmikroskops	52
2.8.2	HOPG als Probensubstrat	54
2.8.3	Rastertunnelmikroskopische Untersuchung von mit Zinnclustern präparierter HOPG-Oberflächen	56
3	Ergebnisse der SID-Massenspektrometrie und ihre physikalisch-chemische Bedeutung	60
3.1	Messung und Auswertung der SID-Massenspektren von Pb_{10}^+ mit HOPG	60
3.1.1	Die qualitative Beschreibung der Clusterfragmentation	60
3.1.2	Interpretation der Gesamtionen- und Fragmentationenausbeute	66
3.1.3	Intensitätsanalyse der Fragmentionen	69
3.1.4	Der Energietransfer bei der Kollision der Cluster mit der Projektioberfläche	71
3.1.5	Die kinetische Beschreibung der unimolekularen sequentiellen Fragmentierung	75
3.1.6	Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten mit Hilfe der RRK-Theorie	77

3.1.7	Der Einfluß der Energieverteilung	82
3.1.8	Die Bedeutung weiterer Fragmentationskanäle	89
3.2	Interpretation des Fragmentationsverhalten von kleinen Bleiclustern	93
3.2.1	Vergleich des Fragmentationsverhaltens von Pb_{13}^+ mit Sn_{13}^+	93
3.2.2	Die Strukturen und Bindungsverhältnisse der Elementcluster von Si, Ge und Sn	95
3.2.3	Driftmobilitäten und quantenchemische Beschreibung kleiner geladener und neutraler Bleicluster	97
3.2.4	Das Fragmentationsverhalten kleiner Bleicluster Pb_N^+ mit $N = 2$ bis 17	99
3.3	SID-Spektren von gemischten Tetrelclustern	103
4	Zusammenfassung und Ausblick	106
5	Literaturverzeichnis	107

1 Einleitung

Cluster bilden das Bindeglied zwischen Atomen und ausgedehnten Systemen wie Festkörpern [1–12]. Sie bestehen aus einigen wenigen bis zu mehreren tausend Atomen einer oder mehrerer Elemente und zeigen größenabhängige Eigenschaften, die sich von denen der zugehörigen Festkörper oder der zugehörigen Atome stark unterscheiden [13–16].

Besonders interessant ist der Bereich kleiner bis mittlerer Cluster mit bis zu 100 Atomen, da hier die geometrischen, elektronischen, optischen, magnetischen und chemischen Eigenschaften der Cluster von der exakten Anzahl der Atome abhängen und mit dem Hinzufügen oder dem Entfernen einzelner Atome drastische Eigenschaftsänderungen einhergehen können [17–20].

Durch die Möglichkeit, die physikalischen und chemischen Eigenschaften über die Größe bzw. Anzahl der Atome zu steuern, bieten Cluster auch für technische Anwendungen ein großes Potenzial, so zum Beispiel in der Katalyse oder der Halbleitertechnik [21–28].

Aufgrund dieser Besonderheit ist die Deposition von kleinen Clustern einer vorgegebenen Größe auf Oberflächen eine vielversprechende Methode zur Herstellung von neuen, ungewöhnlichen Materialien mit einstellbaren Eigenschaften. Beim Deponieren muss jedoch beachtet werden, dass eine kontrollierte Steuerung der Prozesse schwierig ist. Ein kompliziertes Zusammenspiel zwischen den größenabhängigen Eigenschaften der Cluster, der Depositionsenergie und der Cluster-Oberflächen-Wechselwirkung beeinflussen das Endprodukt des Depositionsprozesses [29].

Beim Depositionsprozess erfolgt eine Umverteilung von kinetischer Energie auf die inneren Freiheitsgrade der Cluster und der Oberfläche. Dadurch kann es nicht nur zu einer Deposition der Cluster, sondern auch zu einer Fragmentierung, zur einer Implantation des Clusters in die Oberfläche oder sogar zu einem Materialabtrag kommen [30].

Neben den Prozessen, die unmittelbar mit der Clusterdeposition verbunden sind, spielt bei der Präparation der Materialien die Temperatur der Oberfläche eine entscheidende Rolle. Dieses hängt damit zusammen, dass (durch die große Oberflächenenergie) kleine Cluster aufgrund ihrer großen Beweglichkeit aggregieren können. Defekte der Oberfläche stabilisieren einzelne Cluster oder dienen als Keim für das Wachstum einer Nanostruktur [29, 31–35]. Abbildung 1.1 stellt eine schematische Übersicht über die wichtigsten Vorgänge dar, die bei einer Kollision von Clustern mit Oberflächen im Bereich thermischer (sanftes Landen der Cluster ohne Bindungsbruch) und hyperthermischer Kollisionsenergien vorgefunden werden können. Da das Auftreten der unterschiedlichen Prozesse empfindlich von den Präparationsbedingungen abhängt, bietet sich somit die Möglichkeit, in Abhängigkeit von der Clustergröße, der Probenoberfläche und ihrer Temperatur, sowie der Kollisionsenergie, isolierte Cluster oder Fragmente auf den Oberflächen zu erzeugen [14, 25, 26]. Alternativ können die Cluster auch implantiert werden oder durch Aggregation (oder Diffusions-kontrollierte Aggregation) zu größeren Nanostrukturen wachsen [31–37].

Für die Kontrolle all dieser Prozesse ist jedoch ein detailliertes Verständnis der mikroskopisch ablaufenden Prozesse vor und nach dem Aufbringen der Cluster auf die Oberfläche unverzichtbar. Aus diesem Grund gab es eine Reihe von theoretischen Arbeiten, die sich mit der Dynamik der Kollision von Clustern mit Oberflächen beschäftigte [30, 38–44].

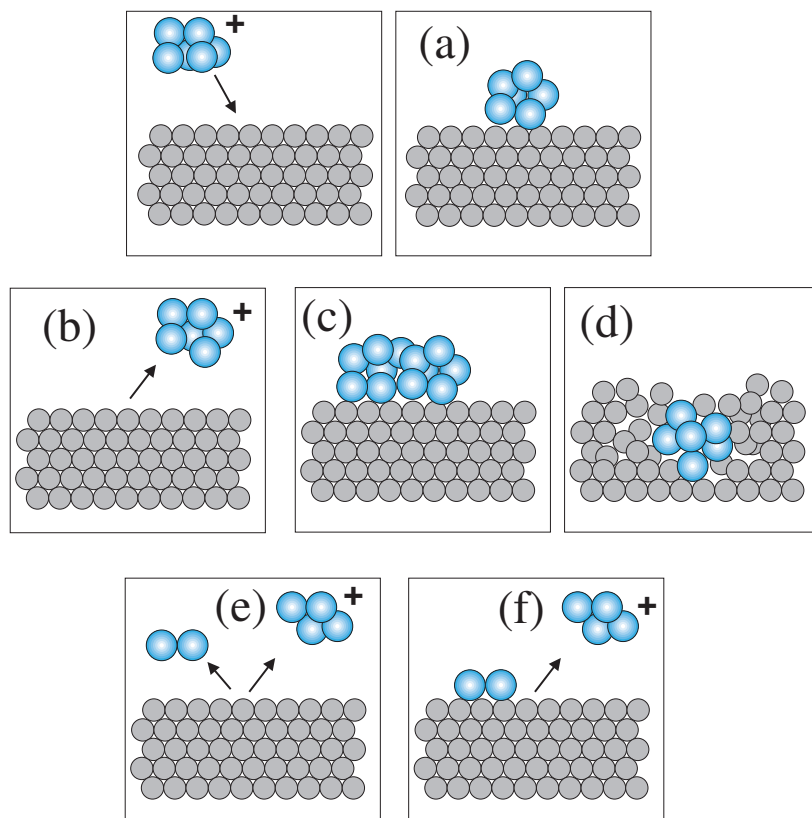


Abbildung 1.1: Übersicht über die mikroskopischen Prozesse bei der Kollision von Clusterionen mit einer Festkörperoberfläche.

- (a) Adsorption und Neutralisation,
- (b) Streuung des intakten Clusterions,
- (c) Deponierung, Diffusion und Agglomeration,
- (d) Implantation,
- (e) Streuung und Fragmentierung,
- (f) Fragmentierung, Adsorption und Streuung der Fragmente.

Aber auch experimentell wurden einige Anstrengungen unternommen, um Cluster unter definierten Bedingungen auf eine Oberfläche bringen zu können und danach dort zu charakterisieren [27, 28, 45–50].

Harbich et al. [48, 49] und Heiz et al. [28] benutzten als erste eine Kombination aus einer Clusterquelle und einem Massenspektrometer, um massenselektierte Clusterionen auf einer Oberfläche zu deponieren. Prinzipiell können als Massenselektoren alle Arten von Massenspektrometer eingesetzt werden. So wurden neben Quadrupolmassenspektrometern [51],

Wienfiltern [52, 53] und Magnetfeldsektoren auch Flugzeitmassenspektrometer [29, 54] eingesetzt. Besonders interessant sind die Flugzeitmassenspektrometer, weil damit nicht nur die Deponierung von Clustern, sondern auch die Untersuchung ihres Fragmentationsverhaltens im hyperthermischen Kollisionsenergiebereich möglich ist. [55–61].

Dieses war möglich, da bei hohen Kollisionsenergien lokal kurzzeitig extreme thermodynamische Bedingungen herrschten und dadurch die Cluster auf Temperaturen von einigen Tausend Kelvin aufgeheizt und auf Drücke im Bereich von einigen Gigapascal komprimiert wurden [30, 38–44]. Daher können die Cluster kurz nach dem Auftreffen auf eine Oberfläche fragmentieren [62–66]. Interessant ist, dass mit dieser sogenannten Oberflächen-induzierten-Dissoziation (engl.: SID: surface induced dissociation) Rückschlüsse auf die Bindungsverhältnisse in den Clustern gezogen werden können, da unter bestimmten Bedingungen die am schwächsten gebundenen Bausteine des Clusters nachgewiesen werden können. Die SID-Spektrometrie diente somit als Sonde zur Untersuchung von Cluster-Oberflächen-Wechselwirkungen. [16, 55–57, 59–61, 67, 68]. Durch Rastertunnel-mikroskopische Aufnahmen von den mit Clustern kollidierten Oberflächen können außerdem Grenzenergien für Implantationsprozesse bestimmt werden [56, 59].

Bernhardt et al. z.B. zeigten, dass z.B. bereits bei kleinen Antimonclustern das neutrale Sb_4 eine wichtige Rolle für den strukturellen Aufbau der Cluster spielt [66]. Ein vergleichendes Experiment mit Bismut wies auf Unterschiede in den Bindungsverhältnissen und den Strukturen der Elementcluster der gleichen Hauptgruppe und Atomzahl hin, da Bismut in den durchgeführten Experimenten bevorzugt neutrale Dimere abspaltete [66].

Zusätzlich konnten Informationen über die bei der Kollision mikroskopisch ablaufenden Prozesse abgeleitet werden, die bei der Präparation von neuen Materialien von besonderer Bedeutung sind. [59–61].

Das Hauptproblem bei den Experimenten mit Flugzeitmassenspektrometern ist allerdings die geringe Transmission in Kombination mit einer breiten Energieverteilung bei der Clusterdeposition. Außerdem waren die bisherigen Depositionsexperimente nur für die Präparation von Oberflächen mit kleinen Clustern geeignet.

In der vorliegenden Arbeit wurde daher eine Clusterstrahlapparatur aufgebaut, die Metall- und Bimetallcluster mittels einer doppelten Laserverdampfungsquelle erzeugte. Dazu wurde ein Massenselektionssystem für Cluster, bestehend aus einem kolinearen Flugzeitmassenspektrometer, einem Ionenspiegel [56] und einem Ionenleitsystem aufgebaut. Die Beschleunigungszone des Massenspektrometers wurde so modifiziert, dass die Transmission gegenüber gewöhnlichen Flugzeitmassenspektrometern um einen Faktor 40–50 erhöht werden konnte [54]. Damit konnten Oberflächen mit 0,1 Monolagen Clustern pro Stunde präpariert werden. Die Morphologie dieser Oberflächen wurde mit einem Rastertunnelmikroskop untersucht.

Außerdem wurde eine kompakte, gepulste Abbremsseinheit entwickelt, die es ermöglichte, Cluster mit stark verbesserten Energieauflösungen zu deponieren, sodass Cluster mit mehr als zwanzig Atomen prinzipiell auch sanft deponiert werden können [69].

Durch eine zusätzliche Beschleunigungszone, die sich direkt vor der Probenoberfläche befand, wurde die Apparatur zu einem Tandem-Flugzeit-Massenspektrometer umgebaut, sodass auch Fragmentionen mit der Apparatur untersuchbar sind. Eine systematische Studie wurde erstmalig mit kleinen Bleiclustern durchgeführt.

Am Beispiel von Pb_{10}^+ /Graphit im Kollisionsenergiebereich von 0 eV bis 400 eV wurden

die Intensitäten der auftretenden Fragmente gemessen und quantitativ diskutiert. Mit Hilfe von theoretisch berechneten Bindungsenergien der Cluster von Rajesh und Majumder [70] konnte der Anteil der Kollisionsenergie, der beim Oberflächenstoß auf die Schwingungsfreiheitsgrade der Cluster übertragen wurde, abgeschätzt werden. Darauf basierend wurde dann ein vollständiges kinetisches Modell entworfen, dass im niederenergetischen Kollisionsenergiebereich die Fragmentationsmuster der Pb_{10}^+ -Cluster auf eine sequentielle Abspaltung von neutralen Atomen zurückführt. Die gemessenen Daten konnten semi-quantitativ mit Geschwindigkeitskonstanten für die Abspaltungsprozesse auf Basis der Rice-Rampsberger-Kassel-Theorie (RRK-Theorie) beschrieben werden [71, 72].

Bei der Auswertung zeigte sich, dass im Bereich großer Kollisionsenergien zusätzliche Phänomene, wie Neutralisation vom Mutterion, Ionisation neutraler Fragmente und die Implantation von Clustern in die Graphitoberfläche den Depositionsprozess beeinflussten.

Ein Vergleich von Zinn- und Bleifragmentationsmustern gleicher Clustergrößen mit $N=2$ bis 14 Atomen zeigte, dass große, strukturelle Unterschiede und somit auch unterschiedliche Bindungsverhältnisse zwischen diesen Clustern vorliegen [73]. Diese Ergebnisse werden im Zusammenhang mit quantenmechanischen Arbeiten quantitativ erklärt.

Der Aufbau der Bimetallclusterquelle erlaubte auch erstmalig eine Untersuchung des Fragmentationsverhaltens gemischter Zinn/Bleicluster. Diese Experimente sind besonders interessant, da es bisher nur wenige Untersuchungen von bimetallischen Clustern gibt und die entwickelte Apparatur in Zukunft die systematische Untersuchung nicht nur der Größen- sondern auch der Zusammensetzungsabhängigkeit von Cluster-Oberflächen-Wechselwirkungen erlaubt.

2 Experimenteller Teil

In diesem Kapitel wird der Aufbau und die Funktionsweise der verwendeten Molekularstrahlapparatur und aller weiteren für die Experimente notwendigen Komponenten beschrieben. Zusätzlich werden die theoretischen Grundlagen über die Erzeugung von Molekularstrahlen und zum Nachweis der Clusterionen, sowie über die Optimierung einzelner Präparationsparameter behandelt. Es folgt eine ausführliche Vorstellung der einzelnen Experimente, die mit der Appartur durchgeführt wurden. Das Kapitel schließt mit der Beschreibung des benutzten Rastertunnelmikroskops ab und demonstriert, dass mit der aufgebauten Apparatur isolierte massenselektierte Metall- und Bimetallcluster deponiert werden können.

2.1 Übersicht

In der Abbildung 2.1 ist eine Übersicht der aufgebauten Molekularstrahlapparatur dargestellt. Die entwickelte Apparatur war ohne Laser etwa 1,2 m lang und 1 m breit. Mit dem gezeigten System, das ein Flugzeitmassenspektrometer (engl.: time-of-flight, TOF) und einen elektrostatischen Ionenspiegel beinhaltet, können Molekularstrahlen aus Metall- und Bimetallclustern produziert und analysiert werden. Zusätzlich erlaubt der gewählte Aufbau die Deposition von Clustern auf ausgewählten Festkörperoberflächen mit einer bestimmten Größe, sowie das Studium des Fragmentationsverhaltens von Clustern beim Zusammenstoß mit der Oberfläche.

Die in der Abbildung 2.1 gezeigten Komponenten wurden selbst entwickelt und in der haus-eigenen Werkstatt gebaut. Sie befinden sich in einem ebenfalls selbst konstruiertem Ultrahochvakuumssystem (UHV).

Die Herstellung der Metall- oder Bimetallcluster erfolgte mit einer Doppellaserdampfungsclusterquelle (1) (Abschn. 2.3) [21, 74–76]. Der Molekularstrahl wurde durch adiabatische Expansion eines Helium-Cluster-Gemischs durch die Düse der Clusterquelle erzeugt.

Nach dem Bildungsvorgang wurde der Molekularstrahl durch einen doppelten Strahlabschäler (2) (engl.:Skimmer) eingeeengt, um einen reduzierten Hintergrunddruck in den folgenden Kammern und optimale Clusterintensitäten für kleine Cluster mit bis zu 20 Atomen zu gewährleisten. Die beiden Skimmer waren hierfür in Reihe montiert. Der Doppelskimmer wurde außerdem als differentielle Druckstufe verwendet, um unter UHV-Bedingungen Cluster zu deponieren.

Als nächstes gelangten die Cluster in die Beschleunigungszone eines kolinearen Flugzeitmassenspektrometers. Positive Clusterionen wurden dort in Richtung eines elektrostatischen Ionenspiegels (4) [57] beschleunigt. Dieser bestand aus drei parallel-ausgerichteten Metallnetzen. Das Innere dieser Netze konnte auf eine feste elektrische Spannung gelegt werden, um ein reflektierendes, elektrisches Feld für ankommende Clusterionen zu produzieren. Die bei-

den äußeren geerdeten Netze dienten zur Abschirmung des elektrischen Feldes (Abschn. 2.5). Da der Ionenspiegel über eine Drehdurchführung rotierbar war, ergaben sich mehrere Betriebsweisen [56, 69]. Der Clusterstrahl konnte wahlweise auf einen Multikanalplattendetektor (5) (Position des Spiegels, wie in Abbildung 2.1) oder durch Drehen um 90° auf eine Probe (6) gerichtet werden. Die erste Position erlaubte die Aufnahme von Flugzeitmassenspektren (Abschn. 2.4), die zweite die Deponierung von Clusterionen (Abschn. 2.6.1) oder die Aufnahme der von der Kollisionsenergie abhängigen Fragmentationsmassenspektren (Abschn. 2.6.2).

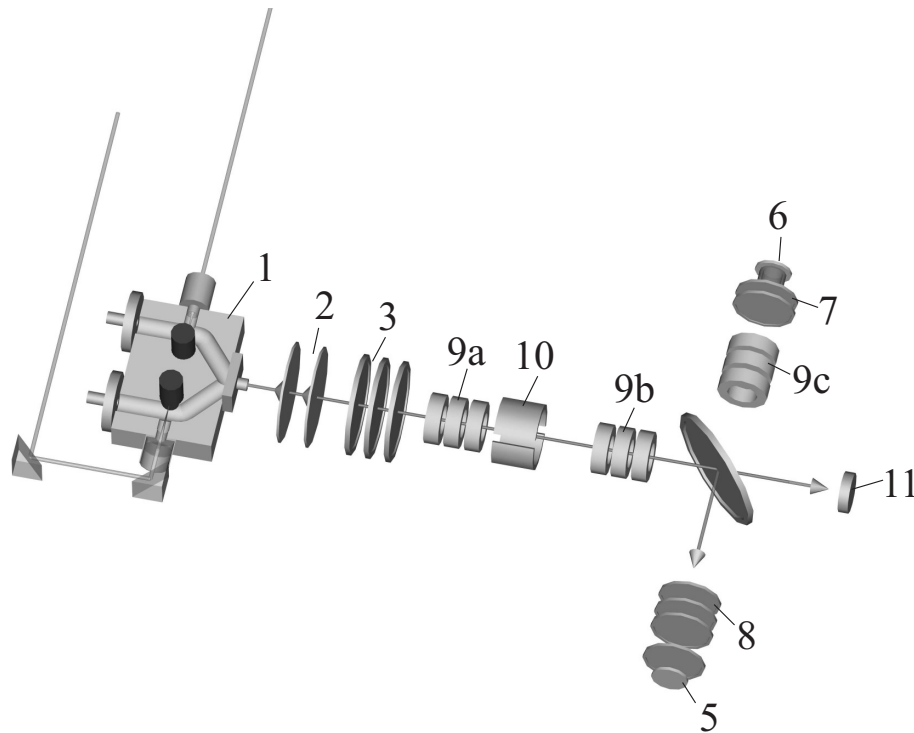


Abbildung 2.1: Übersicht über das Innenleben der aufgebauten Apparatur: (1) Doppellaserdampfungsquelle, (2) Doppelskimmer, (3) TOF-Beschleunigungsplatten, (4) rotierbarer elektrostatischer Ionenspiegel, (5) Multikanalplattendetektor, (6) Probenhalter, (7) Abbremsnetze, (8) gepulste Abbremsseinheit, (9a-c) elektrostatische Linsen, (10) Faraday-Cup, (11) Quarzmikrowaage für Metallcluster. (Die Komponenten sind nicht maßstabsgetreu dargestellt.)

Zur Aufnahme des Flugzeitmassenspektrums des Clusterstrahls wurde die Anode eines Multikanalplattendetektors (engl.: multi channel plate detector, MCP detector) über einen Ionenverstärker mit einem digitalen Speicheroszilloskop verbunden. Auf diese Weise konnten die Massenspektren von dem ursprünglichen Clusterstrahl oder von reflektierten Teilen des Clusterstrahls aufgenommen und digital erfasst werden.

Wurde der Clusterstrahl auf die Probe gelenkt, erlaubten zwei parallel-ausgerichtete, elektrisch voneinander isolierte Netze (7) und die ebenfalls elektrisch isolierte Probe durch Auf-

bau eines elektrischen Feldes das Abbremsen der ankommenden Clusterionen auf eine definierte kinetische Energie.

Die hauptsächlich durch den Einsatz des kolinearen Massenspektrometers resultierende Breite der Verteilung der kinetischen Energie im Clusterstrahl konnte mit einer gepulsten Abbremsseinheit (8) vermindert werden (Abschn. 2.6.1). Dieses ist für das Studium des Fragmentationsverhaltens der Cluster und die sanfte Deponierung der Cluster auf den Proben von besonderer Bedeutung. Um die Wirksamkeit der Abbremsseinheit zu bestimmen, wurde sie vor den MCP-Detektor platziert. Für die eigentlichen Experimente muss sie aber zwischen die Positionen (9c) und (7) eingebaut werden.

Die Transmission der Apparatur und die Optimierung der Depositionsbedingungen erfolgte durch die Messung des Ionenstroms mit zwei Faraday-Bechern, einem vor und einem hinter dem elektrostatischen Spiegel (Abschn. 2.4.5). Der erste Faraday-Detektor (10) diente zur Bestimmung des gesamten Ionenstroms, der aus der Clusterquelle kam. Er bestand aus zwei Hälften eines polierten Edelstahlrohrs. Zum Messen des Stromes wurde an die untere der beiden Hälften ein Potenzial zum Ablenken der Clusterionen angelegt, während die andere Hälfte an ein Elektrometer angeschlossen war. Der zweite Faraday Cup (6) war direkt mit der Probe verbunden, sodass der Ionenstrom beim Deponieren ebenfalls gemessen werden konnte.

Zur Optimierung der Ionenstromintensität für die Deponierung, befanden sich zusätzlich drei elektrostatische Linsen (9a-c) in der Apparatur. Eine Quarzmikrowaage (11) bot die Möglichkeit, die gesamte Clusterstrahlintensität inklusive neutraler Cluster zu messen.

2.2 Vakuumsystem

Das Vakuumsystem, das für die hier beschriebenen Experimente aufgebaut wurde, ist in Abbildung 2.2 dargestellt. Es wurde so konzipiert, dass im vorderen Bereich die Bimetall-

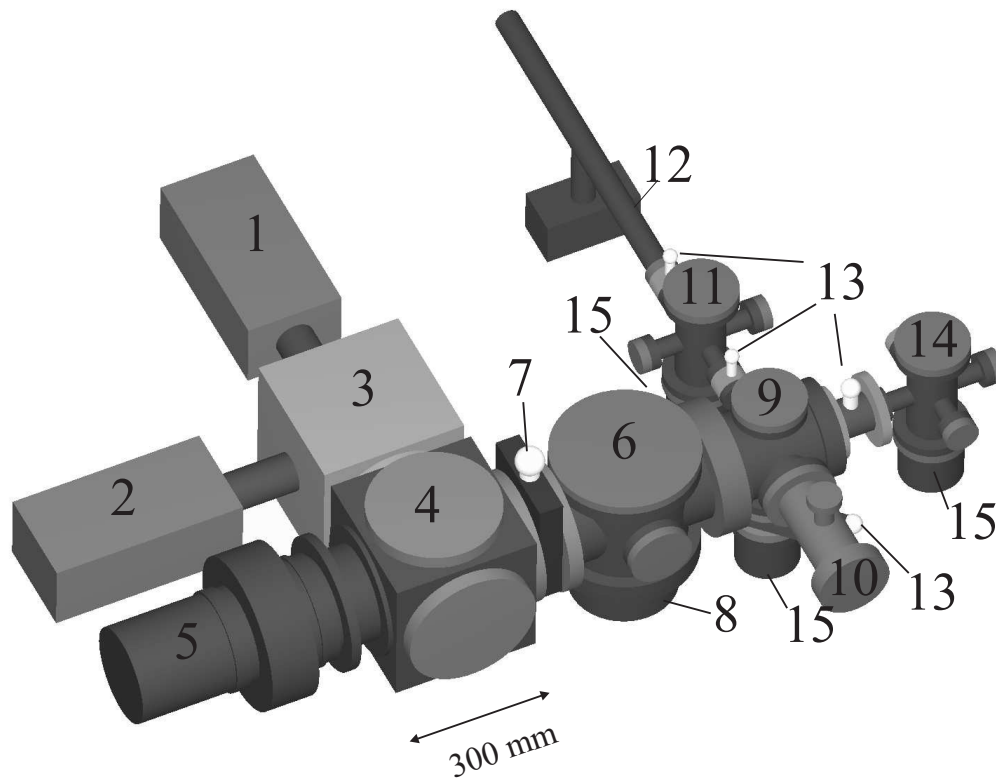


Abbildung 2.2: Ultrahochvakuumsystem mit 5 Vakuumkanern und einem Proben-Transfer-System: (1,2) Nd:YAG-Laser, (3) Box mit Laseroptiken, (4) Clusterquellenkammer, (5) Turbomolekularpumpe (2000 l/s), (6) erste differentielle Druckstufe, (7) Ventil zur Isolation der Clusterquellenkammer, (8) Turbomolekularpumpe (1000 l/s), (9) zweite differentielle Druckstufe, (10) Clusterionendetektor, (11) dritte differentielle Druckstufe, (12) Load-Lock-System mit Ionengetterpumpe, (13) Ventile, (14) Kammer mit Quarzmikrowaage, (15) Turbomolekularpumpen (170 l/s).

clusterquelle bei einem Druck $>2 \cdot 10^{-4}$ mbar betrieben werden konnte während am Ende des Systems Ultrahochvakuumbedingungen unter $1 \cdot 10^{-8}$ mbar zur Probenpräparation herrschten.

Es bestand aus fünf Vakuumkanern und einem Proben-Transfer-System, das einen Transport der Substrate z.B. zu einem Rastertunnelmikroskop erlaubte, ohne die präparierten Proben dem Ultrahochvakuum entnehmen zu müssen. Außer der Clusterquellenkammer, die aus einem Aluminiumwürfel bestand, waren alle Kammern aus Edelstahl gefertigt und durch

Kupferringe (CF-Dichtung) abgedichtet.

Um einen kompletten Überblick über das äußere Erscheinungsbild der Apparatur zu geben, sind auch die beiden verwendeten Nd:YAG Laser (1,2) in der Abbildung 2.2 eingezeichnet. Sie konnten mit einer maximalen Wiederholungsrate von 26 Hz betrieben werden. Wurde die Clusterquelle nur mit dem Nd:YAG Laser (1) betrieben, war eine Verdampfungsrate von bis zu 40 Hz möglich. Beide Laser erzeugten typischerweise einige Nanosekunden lange Laserpulse mit einer Wellenlänge von 1064 nm und Energien um 100 mJ. In einer separaten Box (3) befanden sich die Optiken, die die Laserpulse in die Clusterquelle führten.

Der Aluminiumwürfel (4), der die Clusterquelle beinhaltet, war mit einer Turbomolekularpumpe (5) mit einer Saugleistung von 2000 l/s und einer Drehschieberpumpe ausgerüstet. Dieser Teil der Apparatur konnte von der ersten differentiellen Druckstufe (6) durch ein großes Hochvakuumventil (7) isoliert werden. Der Großteil der Ionenstrahl-optik war in diesem Rezipienten untergebracht, der mit einer 1000 l/s fassenden Turbomolekularpumpe (8) evakuiert wurde.

Die zweite differentiell gepumpte Druckstufe enthielt den elektrostatischen Spiegel und den MCP-Detektor (10). In einer dritten differentiell gepumpten Kammer (11) wurden die Cluster auf den Oberflächen deponiert. Mit einem in die Kammer integrierten Greifarm konnten hier die Substrate unabhängig voneinander in einem Probenhalter mit vier Fächern verstaут werden, was eine schnelle Präparation mehrerer Proben nacheinander gewährleistete, ohne die Vakuumbedingungen jedesmal aufgeben zu müssen.

Das mit einer Getterpumpe ausgestattete Proben-Transfer-System (12) war über ein weiteres Ventil (13) mit der Depositionskammer verbunden, sodass die Proben nach dem Präparationsprozeß unter Ultrahochvakuumbedingungen aus dem Vakuumsystem herausgeschleust werden konnten. Alternativ konnten auch neutrale Cluster in einem Edelstahlkreuz (14) deponiert werden, das zusätzlich eine Quarzmikrowaage beinhaltete.

Zum Evakuieren der Depositionskammer und der Detektorkammer wurden Kombinationen von Turbomolekularpumpen mit 170 l/s Saugleistung (15) und Öldrehschieberpumpen benutzt. Um die einzelnen Bereiche der Apparatur unabhängig voneinander belüften zu können, wurden weitere Ventile (15) installiert.

Die typischen Druckbedingungen in den einzelnen Rezipienten im Ruhestand und unter typischen Arbeitsbedingungen (Betrieb bei 25 Hz) können der Tabelle 2.1 entnommen werden.

Tabelle 2.1: Die Tabelle gibt einen Überblick über die Drücke in dem aufgebauten Vakuumsystem im Ruhezustand (Basisdruck) und unter Betriebsbedingungen bei 25 Hz. Der Arbeitsdruck entspricht im wesentlichen dem Heliumpartialdruck.

Kammer	<i>Basisdruck</i>	<i>Arbeitsdruck</i>
Clusterquelle	$< 1 \cdot 10^{-7}$ mbar	$1 \cdot 10^{-4}$ mbar
differentielle Druckstufe	$< 1 \cdot 10^{-7}$ mbar	$5 \cdot 10^{-6}$ mbar
Spiegelkammer	$< 1 \cdot 10^{-8}$ mbar	$5 \cdot 10^{-7}$ mbar
Depositionskammer	$< 1 \cdot 10^{-8}$ mbar	$1 \cdot 10^{-8}$ mbar
Kammer mit Quarzmikrowaage	$4 \cdot 10^{-10}$ mbar	$1 \cdot 10^{-9}$ mbar

2.3 Clustererzeugung

In dem folgenden Abschnitt wird gezeigt, wie die Laserablationsclusterquelle zur Erzeugung von Molekularstrahlen mit Metall- oder Bimetallclustern aufgebaut und für die Synthese stabiler und intensiver Clusterintensitäten optimiert wurde.

2.3.1 Aufbau und Funktionsprinzip der Laserverdampfungsquelle

In der gepulsten Laserverdampfungsquelle, die in Abbildung 2.3 dargestellt ist, wurden Bimetallcluster nach einer ursprünglich von Lievens et al. und Becker et al. entwickelten Methode durch Ablation zweier Metallstäbe (1,2) in einer Heliumatmosphäre erzeugt [21, 74–76].

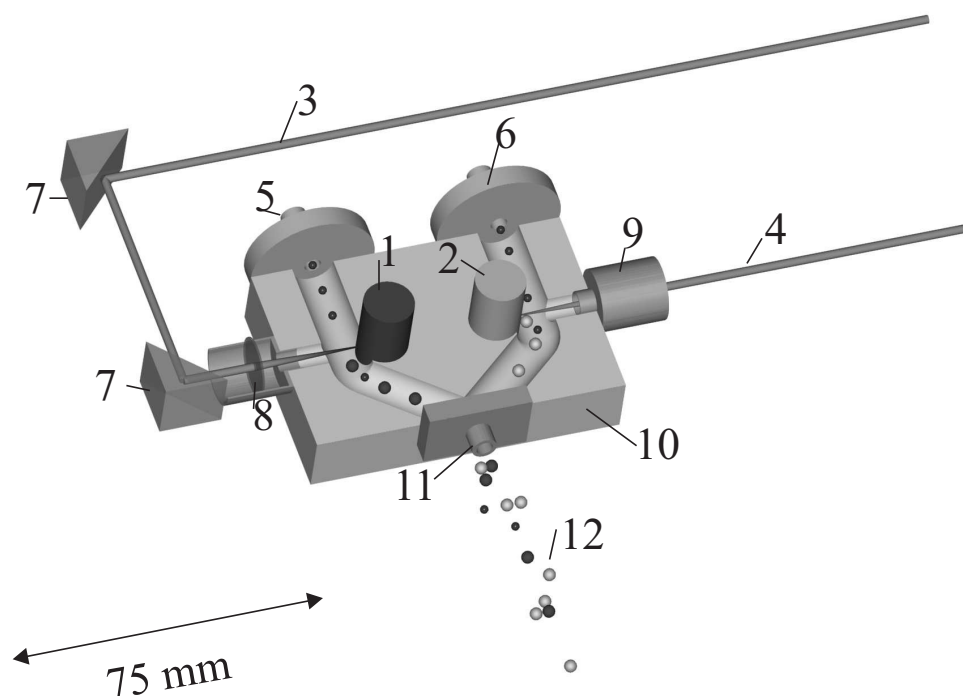


Abbildung 2.3: Querschnitt durch die Clusterquelle, die zur Erzeugung der Molekularstrahlpulse benutzt wurde. (1,2) Metall- oder Halbmetallstäbe, (3,4) Nd:YAG Laserpulse, (5,6) Magnetventile, (7) 90°-Prismen, (8) plankonvexe Linse, (10) Clusterquellenkörper, (11) Expansionsdüse, (12) Molekularstrahl.

Ein Betriebszyklus der Clusterquelle startete mit zwei unabhängigen Helimpulsen, die jedes den zugehörigen Reaktionsraum mit etwa 1 bis 10 mbar an Heliumgas füllten [77]. Nach einer zeitlichen Verzögerung von typischerweise etwa einigen 100 μs wurde Material durch

zwei Nd:YAG-Laser-Pulse von den Metall- oder Halbmestallstben abgetragen.

Da die optimalen Clustersynthesebedingungen stark von den Verdampfungseigenschaften der verwendeten Materialien und den eingestellten Drücken des Trägergases Helium in der Clusterquelle abhängen (vgl. Abschn.2.3.2), wurden zwei separate Nd:YAG Laser (3,4) und zwei voneinander unabhängig verstellbare Heliumventile (5,6) eingesetzt.

Einer der beiden Laserpulse wurde durch zwei 90°-Prismen (7) in der Vakuumkammer zur Rückseite der Clusterquelle gelenkt. Beide Laserpulse wurden mit Hilfe von plankonvexen Linsen mit einer Brennweite $f = 40$ mm (8), die sich in zwei separaten Linsenhaltern (9) befanden, auf die Metallstäbe fokussiert. Damit möglichst wenig Heliumgas über die Lasereinschufkanle entweichen konnte, waren die Linsen mit Teflonringen abgedichtet.

Nach der Ablation durch die Nd:YAG-Laserpulse wurden die Metallstäbe mit einem gepulst betriebenen Schrittmotor über zwei Vakuumdurchführungen gedreht und verschoben. Aufgrund der spiralförmigen Bewegung der Stäbe, trafen die Laserpulse so nie zweimal nacheinander auf die gleiche Stelle des Stabes. Dieses begünstigte die Ausbildung von Molekularstrahlen mit stabilen Clusterintensitäten über mehrere Stunden.

Die entstandenen heißen Metallplasmen kühlten sich durch Stöße mit dem Trägergas rasch ab und Metallcluster entstanden durch Kondensations- und Aggregationsprozesse [78]. Die beiden Helium-Clustergemische, die in zwei separaten Teilen des Clusterquellenkrpers (10) gebildet wurden, wurden vor der Expansionsdüse (11) gemischt, so dass die Erzeugung von Bimetallclustern möglich war. Dieses Gemisch aus Clustern und Helium wurde durch die Düse in die Hochvakuumapparatur expandiert und bildete dabei den Molekularstrahl (12) aus.

Alternativ konnte auch nur ein einzelner Metallstab verdampft werden, um einfache Metallcluster zu erhalten. Hierbei erwies es sich, aufgrund der durch die Geometrie der Clusterquelle vorgegebenen Gasdynamik, als günstig beide Heliumventile bei der Synthese zu benutzen.

Mit der Clusterquelle wurden bisher intensive Molekularstrahlen von Fe_N^+ , Bi_N^+ , Sn_N^+ , Pb_N^+ , Sb_N^+ , Si_N^+ , Sn_NSi_M^+ , Sn_NBi_M^+ und Sn_NPb_M^+ hergestellt. Prinzipiell sind aber alle verdampfbaeren Materialien, die in Stabform gebracht werden können, zur Clustererzeugung geeignet.

Die generierten Clusterstrahlpulse bestehen typischerweise aus Clustern mit zwei bis etwa hundert Atomen, wobei das Maximum der Clustergrößenverteilung je nach Material und Synthesebedingungen stark variierte.

Da die Clusterstrahlen in der Laserablationsquelle durch eine adiabatische Überschallexpansion entstanden, die durch eine hohe Machzahl gekennzeichnet ist (vgl. 2.3.2), gab es nur eine schmale Geschwindigkeitsverteilung im Strahl [79].

Verschieden schwere Clusterspezies eines Elementes erfuhren aufgrund ihrer Streuquerschnitte eine unterschiedliche Beschleunigung durch Stöße mit den Heliumatomen [80–82]. Dieses sorgte dafür, dass sich die leichteren Cluster im Mittel etwas schneller bewegten, als die schwereren. Die Geschwindigkeitsunterschiede nahmen jedoch mit zunehmenden Massen ab. Dieser Effekt, als velocity-slip bekannt [83], erklärt auch teilweise, warum im vorderen Teil des Molekularstrahls die leichteren Clusterionen räumlich separiert werden, während im hinteren Teil des Clusterstrahls die schweren Cluster, kaum noch räumlich aufgetrennt sind.

Die räumliche Ausdehnung der erzeugten Clusterstrahlpulse konnte mit Hilfe der Zeitspanne, in der Ionen im Massenspektrometer nachweisbar waren und typischen Geschwindigkeiten der Cluster von etwa 1000 m/s [84] auf etwa 2 m bis 4 m abgeschätzt werden.

2.3.2 Optimierung der Bedingungen für die Clustersynthese

In diesem Abschnitt wird erläutert, welchen Einfluß der Heliumdruck in der Clusterquelle, die Einschaltzeiten der Ablationslaserpulse, die Wahl der Expansionsdüse, die Geometrien des Doppelskimmer und die Auslegung des Reaktionsvolumens auf die Clusterbildung hatten. Zusätzlich wird die Parameteroptimierung beschrieben.

Einer der entscheidenden Faktoren für die erfolgreiche Clustersynthese war der Heliumdruck, der während der Laserablation in den Reaktionsräumen der Clusterquelle herrschte. Dieser Druck musste so gewählt werden, dass die durch Clusterbildung entstehenden Kondensations- und Aggregationswärmen über Mehrfachstöße mit den Trägergasmoleküle abgeführt werden konnten und sich gleichzeitig ein Überschallstrahl bei der Expansion des Cluster-Heliumgemischs ins Vakuum ausbilden konnte.

Zusätzlich war zu beachten, dass die in die Clusterquelle injizierte Gasmenge auch die in Tabelle 2.1 angegebenen Drücke unter Betriebsbedingungen mitbestimmten. Bei zu großem Gasballast, kam es zur starken Streuung von kleinen Clustern aus dem Molekularstrahl.

Eine adiabatische Überschallexpansion fand statt, wenn ausreichend hohe Drücke in der Clusterquelle herrschten. Die adiabatischen Überschallexpansion sorgte dafür, dass das Helium-Clustergemisch bei der Expansion ins Vakuum von einem Druck P_0 in der Clusterquelle auf einen Druck P in der Vakuumkammer eine durch die Adiabatengleichung 2.1 [85, 86] gegebene Abkühlung erfährt.

$$\frac{T}{T_0} = \left(\frac{P}{P_0} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \quad (2.1)$$

Dabei ist T_0 die Translationstemperatur der Cluster vor der Expansion, T die Temperatur nach der Expansion und γ ist der Adiabatenkoeffizient, der sich als Quotient von isobarer und isochorer Wärmekapazität (c_p/c_v) ergibt. Für reines Helium bei Raumtemperatur mit einem typischen Druck von $P_0 = 10$ mbar in der Clusterquelle, mit $\gamma = 5/3$ für ideale Gase und $P = 10^{-4}$ mbar in der Vakuumapparatur, ergibt sich eine translatorische Endtemperatur von $T = 3$ K.

Die Abkühlung lässt sich qualitativ durch eine Umverteilung der translatorischen Energie der Gasatome auf die Geschwindigkeitskomponente in Flugrichtung des Molekularstrahls verstehen. Für einen Betrachter in einem mit dem Strahl bewegten Inertialsystem ergibt sich somit eine drastische Abkühlung, während für einen Betrachter in einem unbewegten Bezugssystem die Strahlgeschwindigkeit bis auf ein Vielfaches der Schallgeschwindigkeit v_{Schall} zunimmt.

Ein solcher sogenannter Überschallstrahl mit einer gerichteten Strömung und einer schmalen Geschwindigkeitsverteilung ist daher durch eine hohe Machzahl $M \gg 1$ gekennzeichnet, wobei die Machzahl das Verhältnis aus Strahlgeschwindigkeit und Schallgeschwindigkeit angibt [79, 86].

Für das expandierte Helium kann M unter der Annahme idealen Gasverhaltens berechnet werden:

$$\frac{T}{T_0} = \left(1 + \left(\frac{\gamma-1}{2} \right) \cdot M^2 \right)^{-1} \quad (2.2)$$

Das Helium hat nach der Expansion von $P_0 = 10$ mbar auf $P = 10^{-4}$ mbar eine Machzahl von $M = 17$. Bei einer Schallgeschwindigkeit von $v_{\text{Schall, He}(3K)} = 102$ m/s für Helium ergibt das eine Strahlgeschwindigkeit von etwa 1750 m/s. Dieses ist die Obergrenze für die Geschwindigkeit von Clustern im Molekularstrahl. Im Experiment werden dabei typischerweise Geschwindigkeiten von (1000-1500) m/s für kleine Cluster, die bei Raumtemperatur durch Laserablation synthetisiert wurden, beobachtet [84].

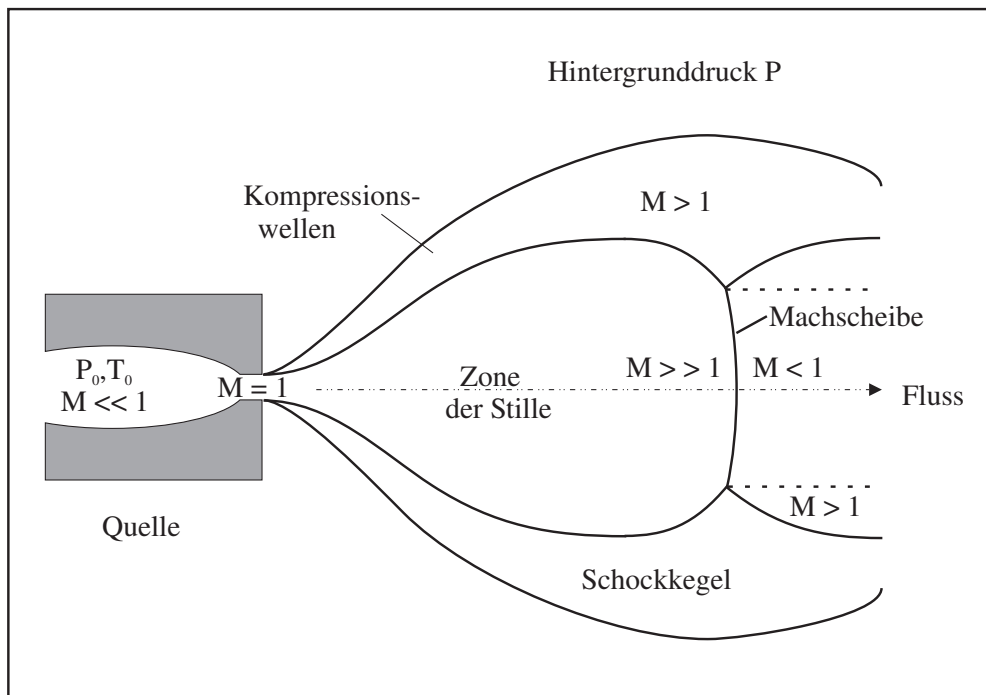


Abbildung 2.4: Querschnitt durch den Kegel eines überschallexpandierten Gases. Links ist die Expansionsdüse mit dem Startdruck P_0 dargestellt, rechts davon der Überschallkegel ($M \gg 1$), und die Machscheibe ($M < 1$) die sich bei einem Hintergrunddruck P während einer freien Expansion ausbilden nach [86].

Allerdings führt eine Überschallexpansion gegen einen Druck $P \neq 0$ nicht nur zu einer Zunahme der Machzahl, sondern nach einer für die Druckdifferenz $P - P_0$ charakteristischen Länge, entsteht durch Kompressionswellen eine Machscheibe, an der die Machzahl des Molekularstrahls wieder abnimmt bis $M < 1$. An dieser Position kommt es zu einer starken Streuung der Gasteilchen. Abbildung 2.4 zeigt schematisch den Querschnitt durch einen expandierten Überschalldüsenstrahl und den Verlauf der Machzahl entlang der Strahlachse [86].

Um zu vermeiden, dass die Ausbildung der Machscheibe über Streuungsprozesse die Intensität des Molekularstrahls reduziert, wurde beim Erzeugen des Molekularstrahls die Kernfraktion des expandierten Überschalldüsenstrahls kurz nach dem Verlassen der Clusterquelle

durch einen Doppelskimmer von den umgebenen Heliumatomen abgetrennt.

Zur Optimierung der Skimmergeometrien wurden einzelne Parameter, wie Winkel, Öffnung und Abstand von der Clusterquelle variiert und die erreichten Clusterintensitäten in den Massenspektren sowie die Enddrücke unter Betriebsbedingungen in den Vakuumkammern verglichen. Die besten Betriebsbedingungen lieferte ein aus polierten Messing gefertigter Doppelskimmer, der sich etwa 5 mm hinter der Expansionsdüse befand. Die beiden Skimmeröffnungen waren 30 mm voneinander entfernt. Die erste Öffnung hatte einen Durchmesser von 2 mm und die zweite war 3 mm groß. Die Öffnungswinkel betrugen jeweils 74° .

Neben der Druckdifferenz $P - P_0$ spielte auch die durch die Geometrie der Clusterquelle bestimmte Gasdynamik eine bedeutende Rolle für die Bildung von Clustern. Da die Cluster-nukleation und -aggregation nur bei hinreichend großen Metaldampfdrücken stattfindet und Mehrfachstöße mit den Heliumatomen für die Stabilisierung der gebildeten Cluster notwendig sind, schien eine gewisse Verweilzeit des Helium-Metaldampfgemischs in der Clusterquelle nötig. Andererseits darf die Verweilzeit der Cluster nicht zu groß werden, da es sonst ebenfalls zu Intensitätsverlusten kommt.

Da die Prozesse bei der Clusterbildung bereits vielfach untersucht wurden [87, 88], aber bis heute noch nicht vollständig verstanden sind, war auch hier eine experimentelle Optimierung der Syntheseparameter unausweichlich.

Die Clusterquelle wurde so angefertigt, dass direkt vor den Metallstäben ein kleiner Reaktionsraum gebildet werden konnte, der die Clusterbildung begünstigte [21, 89] und für unterschiedlichen Clustermaterialien variierbar war. Dazu musste die Expansionsdüse von der Clusterquelle abgeschraubt werden, sodass kleine Aluminiumröhrchen in die 5,0 mm dicken Kanäle der Quelle eingeführt werden konnten. Durch diese Kanalverengung konnten definierte Reaktionsräume eingestellt werden, die etwa 3 cm^3 bis 5 cm^3 groß waren. Der Innendurchmesser der etwa 25 mm bis 30 mm langen Aluminiumröhrchen variierte zwischen 2,5 mm und 3,5 mm bei konstantem Außendurchmesser von 4,9 mm.

Um einen definierten Heliumdruck in der Clusterquelle herzustellen, wurden zwei Solenoidmagnetventile verwendet, die so eingestellt wurden, dass möglichst kurze intensive Helimpulse die Clusterquelle fluteten. Zur Kontrolle des Druckverlaufs konnte ein Piezokristallbasierter Drucksensor [77, 90], der über einen kleinen Kanal mit der Reaktionszone der Clusterquelle verbunden war, benutzt werden.

In der Abbildung 2.5 ist ein mit Hilfe eines Speicheroszilloskops aufgenommener typischer zeitlicher Druckverlauf für eine der Reaktionszonen der Clusterquelle während eines Helimpulses dargestellt.

Der Druck in der Clusterquelle stieg zunächst rasch an, da sich das Heliumgas im Reaktionsraum staute. Etwa eine Millisekunde nach dem Öffnungszeitpunkt der Magnetventile wurde der maximale Staudruck erreicht. Da das in die Reaktionskammer gefüllte Gas nur durch die 3 mm große Öffnung im Aluminiumrohr zur Expansionsdüse hin entweichen konnte, sank die vorhandene Gasmenge über einen Zeitraum von mehreren Millisekunden langsam wieder ab.

Dass der Druck in der Clusterquelle eine entscheidende Rolle für die Clustersynthese spielte, wurde daraus abgeleitet, dass ein schmales Zeitfenster von einigen $100 \mu\text{s}$ um das Maximum des Druckverlaufs den optimalen Zeitpunkt für die Laserablation markierte. Dieses Verhalten wurde auch bereits bei anderen Laserverdampfungsquellen beobachtet [77].

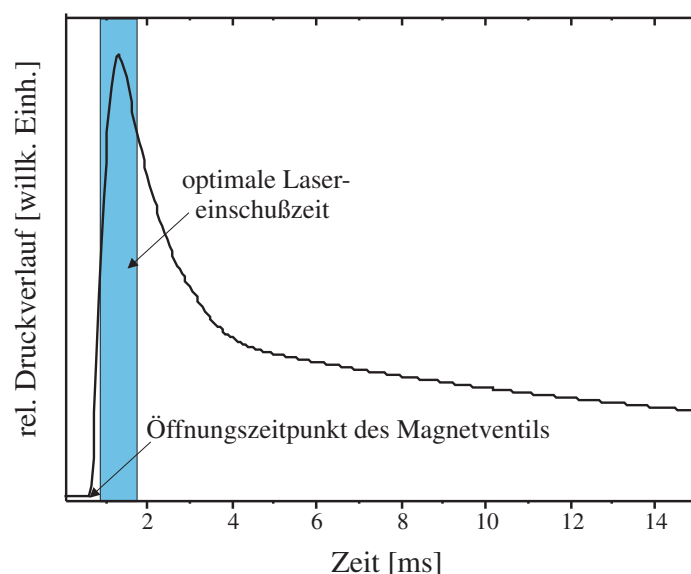


Abbildung 2.5: Typischer Druckverlauf in der Reaktionszone einer Clusterquellenkammer. Der Druck steigt nach dem Öffnen des Heliumventil schnell auf einen Maximalwert an, bevor er nach dem Schließen des Ventils wieder abfällt. Der optimale Zeitpunkt für die Laserablation ist grau gekennzeichnet. Die Form der aufgenommenen Kurve hängt stark von der Geometrie der Clusterquelle, der Expansionsdüse und der Aufnahme des Drucks ab. Die verwendete Expansionsdüse hatte einen Durchmesser von 2 mm und war 5 mm lang.

Wurde der Verdampfungslaser weit vor oder nach dem Erreichen des maximalen Heliumdrucks eingeschaltet, sanken die Intensitäten der Clusterionen stark ab, bis nur noch ionisierte Atome aus der Quelle austraten. Durch kleine Variationen der Laserstartzeiten konnte man so Einfluß auf das Maximum der Clusterintensitätsverteilung nehmen, wobei spätere Einschaltzeiten prinzipiell die Bildung größerer Clusterkationen begünstigte [77].

Aufgrund der extrem langsam abfallenden Flanke des Druckverlaufs bildete sich mit zunehmender Wiederholungsrate ein zunehmender quasistatischer Druck in den Reaktionskammern aus, der ebenfalls die Bildung der Cluster begünstigte, da eine Intensitätsteigerung mit zunehmender Betriebsfrequenz beobachtet wurde.

Zur Erzeugung von Bimetallclustern wurden die Heliumclustergemische vor der Expansion ins Vakuum gemischt. Die verwendete Expansionsdüse begrenzte auch hier die Verweilzeit. Zusätzlich spielte der Durchmesser d für die adiabatische Expansion eine wichtige Rolle. Die durch Variation von Durchmesser und Länge optimierte Düse war etwa 5 mm lang und hatte einen Durchmesser von 2 mm.

2.4 Nachweis der Clusterionen

In diesem Abschnitt wird die Bestimmung der Zusammensetzung der erzeugten Molekularstrahlpulse mit Hilfe eines Flugzeitmassenspektrometers und die Realisierung der massenselektiven Auftrennung der verschiedenen Spezies (Abschn. 2.4.1) beschrieben. Dazu werden zunächst die einzelnen Komponenten des aufgebauten TOF-MS und die notwendigen theoretischen Grundlagen diskutiert (Abschn. 2.4.2). Weiterhin wird erklärt, wie die Auflösung und die Transmission für den Einsatz des TOF-MS bei der Massenselektion optimiert wurden. Die Transmission konnte dabei um einen Faktor 40 bis 50 gegenüber herkömmlichen Konstruktionen verbessert werden (Abschn. 2.4.2). Für die Optimierung kamen auch zwei Faradaydetektoren und zwei elektrostatische Einzellinsen zum Einsatz (Abschn. 2.4.5).

2.4.1 Zeitliche Fokussierung von Ionen gleicher Masse und Ladung

Zur Analyse geladener Spezies in Molekularstrahlen gibt es eine Reihe von Techniken, die darauf beruhen, dass Teilchen mit einem unterschiedlichen Masse/Ladungs-Verhältnis durch elektrische oder magnetische Felder verschieden starke Ablenkungen oder Beschleunigungen erfahren [29].

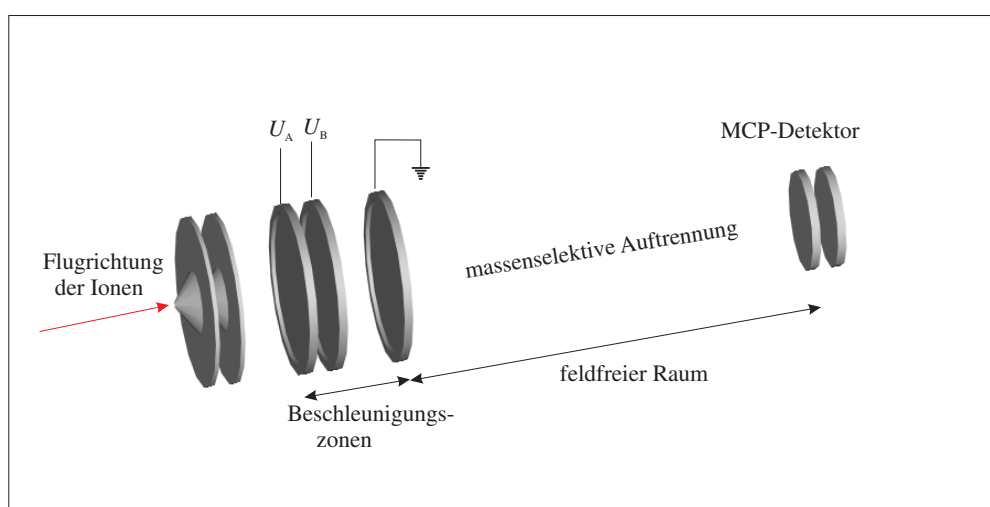


Abbildung 2.6: Anordnung eines kolinearen Flugzeitmassenspektrometers nach Wiley und McLaren mit Beschleunigungszone für Ionen und feldfreien Raum zur Massensauftrennung. Die Beschleunigungszonen des Massenspektrometers sind durch Metallnetze begrenzt, an die elektrische Spannungen U_A und U_B angelegt werden können.

Die durch das Anlegen der Felder erreichte Auftrennung kann auf vielfältigste Art und Weise erreicht und ausgenutzt werden. Als Beispiele seien das Quadrupolmassenspektrometer, der Wien-Filter, der Magnetfeldselektor oder das Wiley-McLaren-Flugzeitmassenspektrometer genannt [5, 51, 52, 91–94].

Letzteres kam in modifizierter Form in der vorliegenden Arbeit bei der Massenauftrennung und Clusterionenanalyse zum Einsatz. In Abbildung 2.6 ist der schematische Aufbau eines zum Ionenstrahl kolinear ausgerichteten Wiley-McLaren Flugzeitmassenspektrometers dargestellt.

Unaufgetrennte Ionen (z.B. Clusterionen) fliegen zunächst in eine Beschleunigungszone, die aus drei parallel ausgerichteten Metallnetzen besteht. Durch Anlegen von Hochspannungspulsen werden die Ionen dann in Richtung eines MCP-Detektors beschleunigt (vgl. Abschn.2.4.2) [95].

Innerhalb des feldfreien Raums werden Ionen mit unterschiedlichen Ladungs/Masse-Verhältnissen aufgetrennt, während gleichzeitig Ionen mit gleichen Verhältnissen durch den besonderen Feldverlauf in dem Beschleunigungsbereich des TOF-MS räumlich fokussiert werden. Deswegen erreichen Ionen mit gleichen Ladungs/Masse-Verhältnis den Detektor nahezu zeitgleich und können dort als elektrischer Strompuls registriert werden.

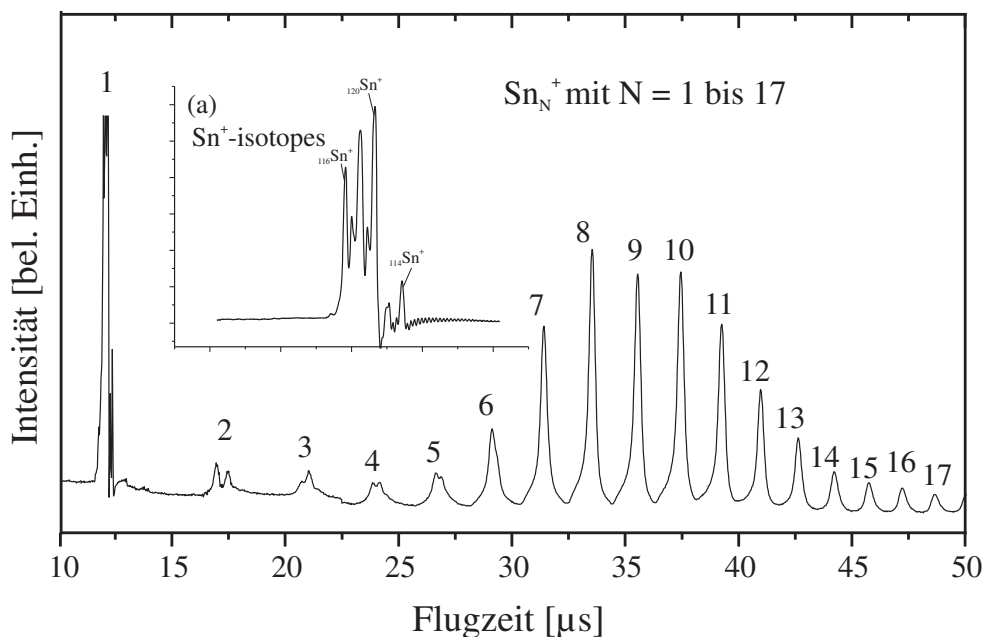


Abbildung 2.7: Flugzeitmassenspektrum von Zinnclusterkationen (Sn_N^+ mit $N = 1$ bis 17) mit teilweise aufgelösten Sn_1^+ -Isotopen (a). Der Ionenspiegel wurde konstant betrieben. Die Beschleunigungsspannungen betrugen $U_A = 2750$ V und $U_B = 2450$ V.

Die beschleunigten Clusterionen wurden bei der aufgebauten Apparatur mit Hilfe eines elektrostatischen Spiegels um 90° umgelenkt, damit sie den Detektor erreichten (vgl. Abb.2.9). Auf diese Weise erfolgte auch eine Separation der Ionen vom Rest des Clusterstrahls, was für die Durchführung der Massenselektion (vgl. Abschn. 2.5) und der SID-Experimente (vgl. Abschn. 2.6) notwendig war.

In der Abbildung 2.7 ist exemplarisch ein Massenspektrum von Zinnclusterionen Sn_N^+ mit $N = 1$ bis 17 dargestellt. Abbildung 2.7.a zeigt das Isotopen-aufgelöste Muster des ionisierten

Zinnatoms.

Die Zuordnung der Peaks zu einer Masse M_i erfolgte über die gemessenen Flugzeiten t_i in dem Spektrum. In erster Näherung kann einem Ion mit einer Flugzeit t_N mit Hilfe der Formel 2.3 eine Masse M_N zugeordnet werden, wenn für eine Spezies 1 mit der Masse M_1 die zugehörige Flugzeit t_1 bekannt ist:

$$\left(\frac{t_1}{t_N}\right)^2 = \frac{M_1}{M_N} \quad (2.3)$$

Sind im Molekularstrahl nur Cluster eines Elements vorhanden, wie in diesem Fall des Zinns, dann kann man den Ionen mit den Massen $M_N = m \cdot N$, wobei m die Masse eines Atoms ist, leicht die Atomzahl N zuordnen. Dazu werden die Quadrate der Flugzeiten benachbarter Signale dividiert und anschließend variiert bis ein Verhältnis von ganzen Zahlen damit am besten übereinstimmt. Alternativ konnte die Kalibration des Massenspektrometers anhand der Sn^+ -Ionen mit ihren charakteristischen Isotopenmuster durchgeführt werden.

Mit dieser Auswertungsmethode wurden auch Molekularstrahlen mit einer komplexen Zusam-

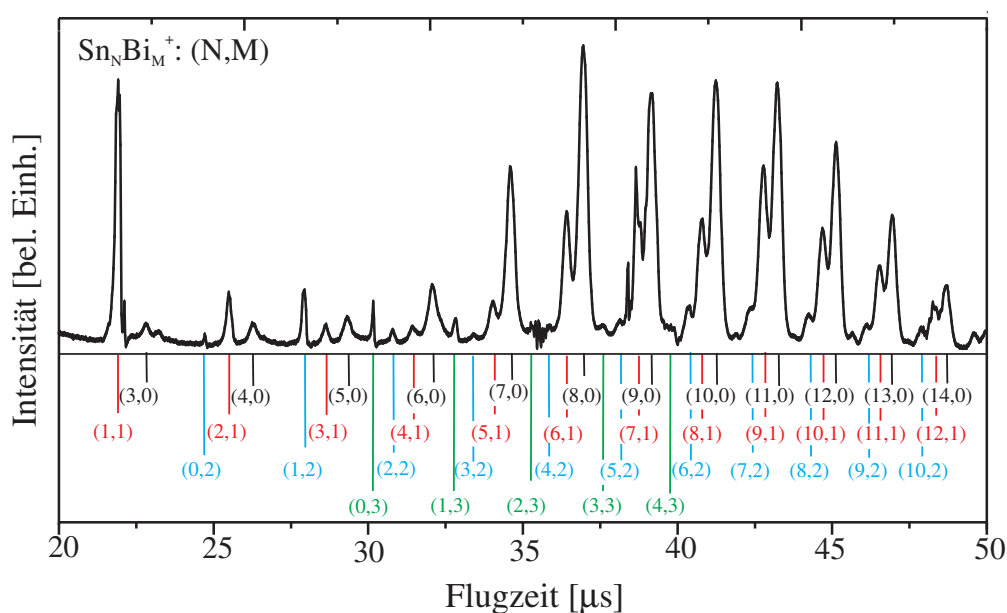


Abbildung 2.8: Flugzeitmassenspektrum von Bimetallclustern Sn_NBi_M^+ mit $N = 1$ bis 14 und $M=0$ bis 3 . Der Ionenspiegel wurde konstant betrieben. Die Beschleunigungsspannungen betrugen $U_A = 2680$ V und $U_B = 2400$ V.

mensetzung, wie etwa das in Abbildung 2.8 gezeigte Bimetallclusterspektrum von Sn_NBi_M^+ analysiert.

Auch wenn die Intensitätsverteilung der in den Massenspektren auftauchenden Clustersignale stark von der Bildungskinetik abhängt, können aus den relativen Intensitäten Rückschlüsse auf die thermodynamische Stabilität der gebildeten Spezies aus den Massenspektren abgeleitet werden [96–98].

Im Massenspektrum des Zinns in Abbildung 2.7 ist z.B. ein kleiner Intensitätseinbruch beim

Sn_9^+ -Ion gegenüber Sn_8^+ und Sn_{10}^+ zu beobachten. Dieses kann durch eine kleinere thermodynamische Stabilität des Sn_9^+ gedeutet werden, wie es auch von theoretischer Seite vorhergesagt wird [99].

2.4.2 Konstruktion des Massenspektrometers mit erhöhter Transmission

Das Flugzeitmassenspektrometer ist die wichtigste Komponente der gesamten aufgebauten Apparatur, weil seine Auflösung die Massenselektion begrenzte und seine Transmission entscheidend bestimmte, wieviel Zeit für die Probenpräparation benötigt wurde. Aus diesen Gründen wurden bei der Konstruktion des Massenspektrometers auf folgende Dinge geachtet:

- eine gute zeitliche Fokussierung der Ionen durch den Einsatz von zwei Beschleunigungs-zonen nach Wiley und McLaren [95].
- eine möglichst große Beschleunigungszone, um möglichst viele Clusterionen aus dem Molekularstrahl in einem Massenspektrum erhalten zu können
- ein kompakter Aufbau der Apparatur und die Verwendung möglichst weniger Äquipoten-zialnetze mit hoher Durchlässigkeit.
- ein quasi-kontinuierlicher Betrieb des Flugzeitmassenspektrometers, da die Ausdeh-nung der Clusterstrahlpulse um ein Vielfaches größer war als die Beschleunigungszone.
- geringe Aufladekapazitäten der Beschleunigungsnetze, um eine hohe Reproduzierbar-keit der Massenspektren im quasi-kontinuierlichen Betrieb zu erlangen.

Die Abbildung 2.9 zeigt eine schematische Darstellung des aufgebauten, modifizierten kolinearen Wiley-Mc-Laren Flugzeitmassenspektrometers.

Der Startbereich des dargestellten Flugzeitspektrometers bestand aus drei parallelen elek-trisch voneinander isolierten Netzen, die zwei gepulst betriebene Beschleunigungs-zonen (I,II) definierten. Die erste Zone b_1 war 13,5 mm und die zweite Zone b_2 19,5 mm lang. Im Betrieb fiel das elektrische Potenzial in der ersten Zone von einem Potenzial ϕ_A auf ein Potenzial ϕ_B und in der zweiten Zone dann auf Erdpotenzial ($\phi_C = 0$) ab, wobei die Potenzialdifferenz $\Delta\phi_1 = \phi_A - \phi_B$ deutlich kleiner als die Potenzialdifferenz $\Delta\phi_2 = \phi_B - 0 = U_B$ war.

Nach der Beschleunigung durchflogen die Cluster eine erste feldfreie Driftstrecke $c_1 = 570$ mm, wurden durch einen rotierbaren Ionenspiegel umgelenkt und durchflogen dann eine zweite feldfreie Driftstrecke $c_2 = 120$ mm bevor sie den Multikanalplattendetektor erreichten. Der Detektor war mit einem Speicheroszilloskop und einem Computer verbunden, sodass die Massenspektren digital ausgelesen werden konnten.

Unter den üblichen Betriebsbedingungen eines Wiley und McLaren Flugzeitmassenspektro-meters ließen sich bisher nur geringe Transmissionen von 0,1% bis 1% realisieren, da die Spektrometer zumeist mit einer sehr geringen Wiederholungsrate betrieben werden konnten und somit ein Großteil an Ionen verloren ging. Eine Erhöhung der Wiederholungsrate ist mit dem ursprünglichen Wiley und McLaren-Aufbau stark limitiert, da abstoßende elektrische

Felder, die durch Anlegen der Hochspannungspulse an den Beschleunigungsnetzen erzeugt werden die Clusterionen zur Clusterquelle zurück reflektieren und somit das Wiederbefüllen der ersten Beschleunigungszone verhindern.

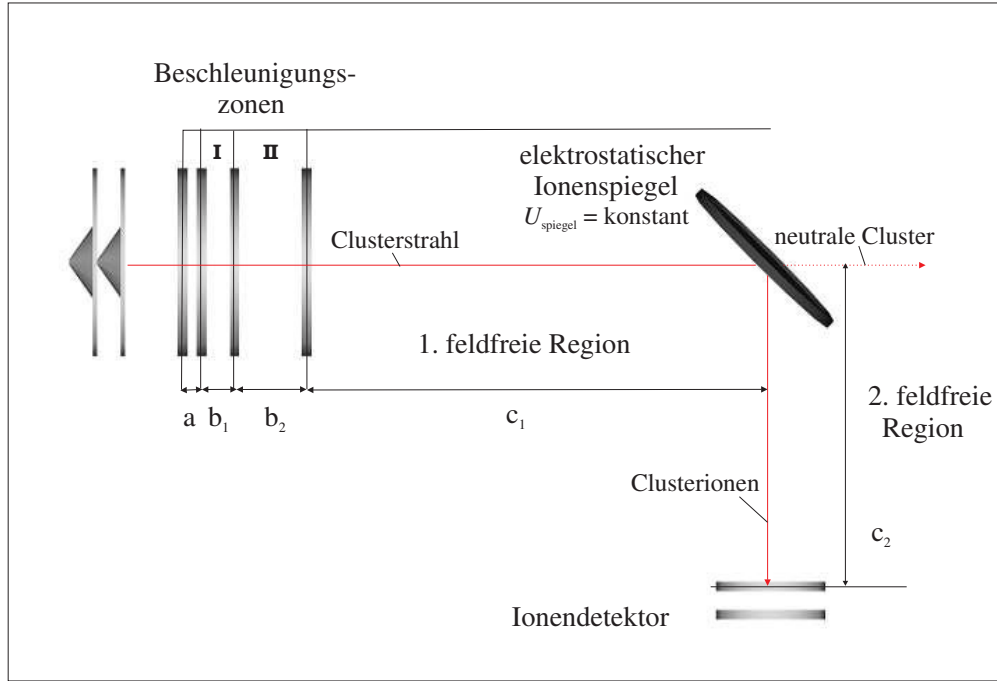


Abbildung 2.9: Geometrien des Flugzeitmassenspektrometers. Die Beschleunigungsnetze I und II sind $b_1 = 13,5$ mm bzw. $b_2 = 19,5$ mm lang. Die feldfreie Driftstrecke besteht aus den Abschnitten $c_1 = 570$ mm vor dem elektrostatischen Spiegel und $c_2 = 120$ mm vor dem Ionendetektor. Die Region $a = 7,5$ mm begrenzt die Zone, in der Clusterionen bei der Aufnahme eines Massenspektrums zur Quelle zurück reflektiert wurden.

Aus diesem Grund wurde ein zusätzliches viertes Äquipotenzialnetz vor den anderen drei Metallnetzen des Massenspektrometers platziert. Es begrenzte die Zone, aus der Clusterionen durch den Hochspannungspuls am ersten Beschleunigungsnetz abgebremst und zur Quelle zurück beschleunigt wurden ($a = 7,5$ mm). Ohne das zusätzliche Netz wäre ein erneutes Befüllen der ersten Beschleunigungszone nicht möglich gewesen. Über die Geometrie der Anordnung kann die sogenannte Füllzeit t_F berechnet werden:

$$t_F = \tau + \frac{(a + b_1)}{v_{\text{cluster}}}, \quad (2.4)$$

also die Zeit, die mindestens benötigt wird, damit sich die Beschleunigungszone wieder vollständig mit Clusterionen auffüllt. Mit einer Clustergeschwindigkeit v_{cluster} von typischerweise 1000 m/s und einer typischen Dauer τ der angelegten Hochspannungspulse an die Beschleunigungsnetze von $15 \mu\text{s}$ sowie den Werten von a und b_1 ergibt sich t_F zu $36 \mu\text{s}$. Die-

ses ist die minimale Zeitdifferenz zwischen der Aufnahme zweier Massenspektren in einem Molekularstrahlpuls.

Das Verhältnis von τ und t_F entspricht somit der maximalen Transmission T für einen quasi-kontinuierlichen Betrieb:

$$T = \frac{N_{\text{Cluster, beschl.}}}{N_{\text{Cluster, nicht beschl.}} + N_{\text{Cluster, beschl.}}} = \frac{v_{\text{Cluster}} \tau}{b_1} \quad (2.5)$$

Mit den oben angegebenen Werten ergibt sich eine maximale Transmission von 42%. Die theoretisch vorhergesagte Transmission konnte durch eine Ionenstrommessung mit Hilfe der Deflektorplatten (vgl. Abschn. 2.4.5) am Anfang der Apparatur bestätigt werden. Bei Betrieb des Massenspektrometers ergab sich damit ein Strom von etwa 0,4 nA bis 0,5 nA. Aus dem gesamten Clusterionenstrom von etwa 1,0 nA bis 1,3 nA ergab sich eine Transmission von 31% bis 50%.

Aufgrund der zeitlichen Ausdehnung der Clusterstrahlpulse konnten ca. 50-70 Massenspektren pro Ablationszyklus aufgenommen werden. Mit einer Clustersyntheserate von 40 Hz und 60 Massenspektren pro Clusterpuls konnten somit Wiederholungsraten von 2,4 kHz für den quasi-kontinuierlichen Betrieb, dem sogenannten Burstmodus, der Apparatur erreicht werden.

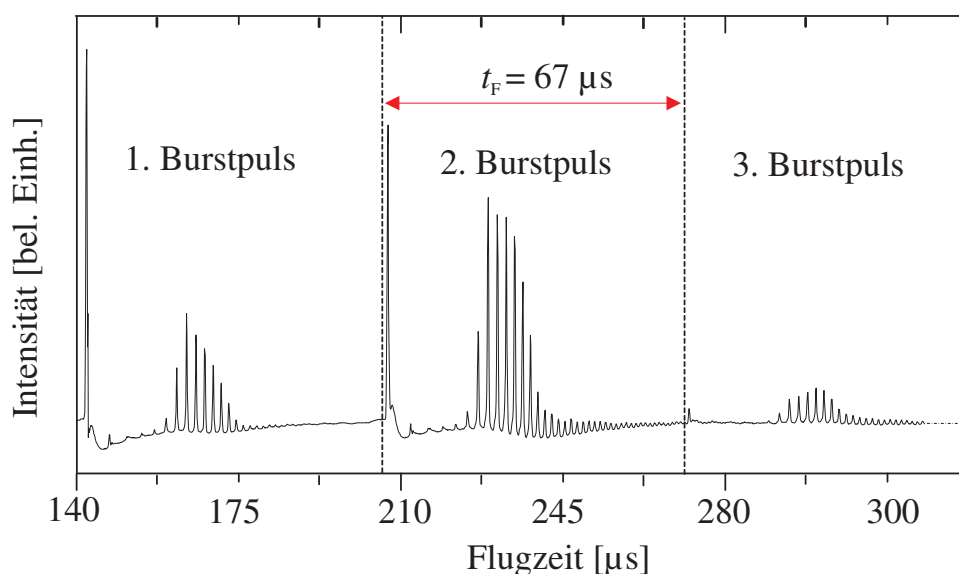


Abbildung 2.10: Drei Burstpulse einer Serie an Massenspektren von einem Zinnclusterpuls. Die Intensitätsänderung spiegelt die Änderung der Zusammensetzung des Clusterstrahlpulses wieder. ($t_F = 67,5 \mu s$).

Die Abbildung 2.10 zeigt beispielhaft drei Massenspektren eines Zinnclusterstrahlpulses, die im Burstmodus des Massenspektrometers aufgenommen wurden. Die unterschiedlichen Intensitäten der Clusterkationen in den drei Spektren spiegelt die Änderung der Zusammen-

setzung des analysierten Clusterstrahls entlang der Clusterstrahlachse wieder.

Für die Massenselektion war es notwendig, dass im Burstmodus die Flugzeit von Ionen einer bestimmten Größe in nacheinander aufgenommenen Massenspektren gleich blieb. Dieses war nur zu gewährleisten, wenn die an den Beschleunigungsnetzen angelegte Hochspannungspulse konstante Werte annahmen, also die Hochspannungsnetzgeräte während der Folge an Hochspannungspulsen ausreichend Strom lieferten. Dazu mussten die Kapazitäten der TOF-Netzte und der Zuleitungen auf jeweils etwa $C = 10 \text{ nF}$ minimiert werden. Da die benutzten Hochspannungsnetzgeräte auf Ströme von etwa 1 mA limitiert waren, wurde außerdem eine spezielle Hochspannungsschaltung aus parallel geschalteten Kapazitäten und in Reihe geschalteten Hochspannungswiderständen aufgebaut. Sie ist in Abbildung 2.11 dargestellt.

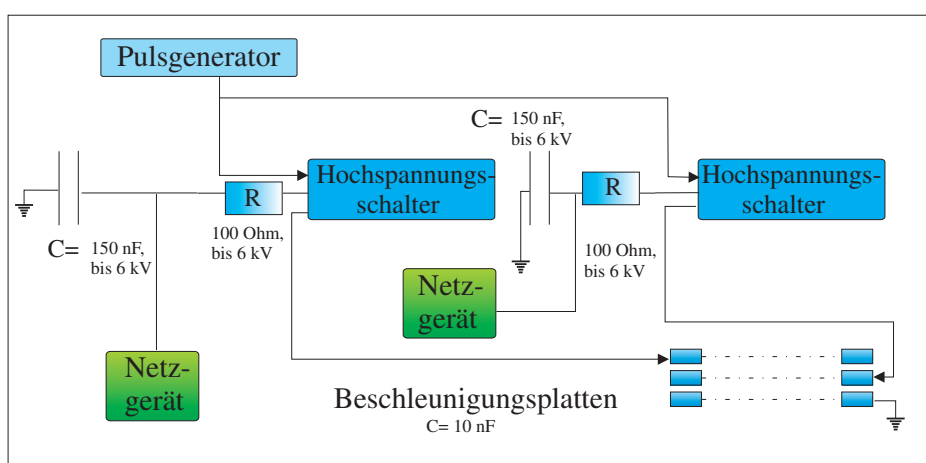


Abbildung 2.11: Anordnung zur Erzeugung einer Reihe an Hochspannungspulsen für das Flugzeitmassenspektrometer. Speziell angeordnete Hochspannungswiderstände und Kapazitäten dienten als Ladungsspeicher.

Die zu den TOF-Netzten parallel geschalteten speziellen Hochspannungskondensatoren mit Kapazitäten von $C = 150 \text{ nF}$ wurden während der Ruhephase des Massenspektrometers durch die Hochspannungsnetzgeräte zur Ladungsspeicherung mit Strom versorgt.

Sobald der Pulsgenerator einen Arbeitszyklus des Flugzeitmassenspektrometers startete und die Hochspannungsschalter betätigte, floß Ladung zur Erzeugung der Hochspannungspulse von den Kondensatoren zu den Beschleunigungsnetzen. Während des Burstmodus nahm die zur Verfügung stehende Ladung auf den Speicherplatten beständig ab. Nachdem der letzte Burstpuls des Zyklus geschaltet wurde, begann das Wiederaufladen der Kondensatoren. In Reihe geschaltete Widerstände von 100 Ohm wurden so gewählt, dass die Ladung von den Kapazitäten nach dem Abschalten des Massenspektrometers bei Beendigung der Experimente über die Hochspannungsschalter auf Erdpotenzial langsam abfloß.

2.4.3 Ionendetektor

Als Ionendetektor für die Aufnahme der Massenspektren kam ein Multikanalplattendetektor (engl.: multi channel plate, MCP), der schematisch in Abbildung 2.12 dargestellt ist, zum Einsatz. Er bestand im Wesentlichen aus zwei in Reihe geschalteten und mit einer Schicht aus Silberhalogeniden bedampften Glaskanalplatten sowie einer auf Erdpotenzial gelegten Anode. Die ca. 1 mm dicken Kanalplatten hatten einen Durchmesser von 50 mm und setzten sich aus kleinen parallelen Glaskanälen mit $10\ \mu\text{m}$ Innendurchmesser zusammen.

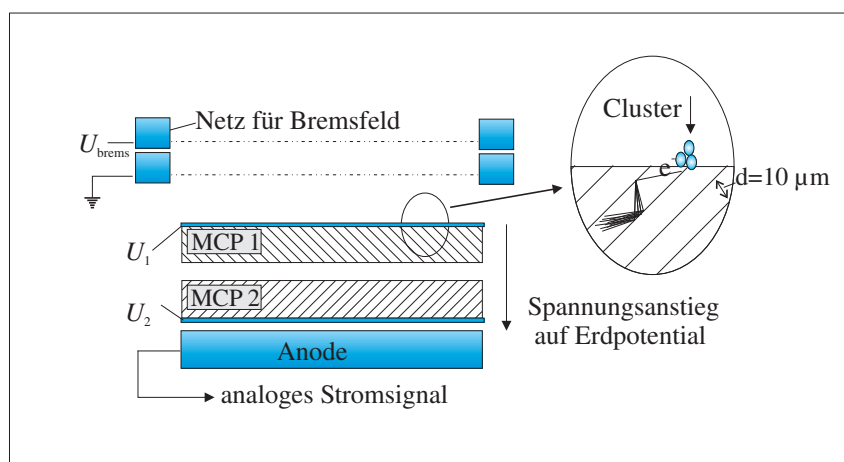


Abbildung 2.12: Schematische Darstellung des verwendeten MCP-Detektors. Die erste der beiden Multikanalplatten diente zur Konvertierung von positiven Clusterionen in negative Elektronenströme. Beide Platten vervielfältigten ausgelöste Elektronen, die mit einer Anode eingesammelt wurden. Typische Spannungen waren $U_1 = -1700\ \text{V}$ und $U_2 = -200\ \text{V}$. Es wurde eine Verstärkung von etwa 10^5 erreicht.

An die Kanalplatten wurden während der Experimente über die mit Metall bedampften Unterseiten negative Spannungen angelegt, sodass ankommende Clusterkationen auf die erste Kanalplatte beschleunigt wurden. Durch das Auftreffen der Clusterkationen mit hohen kinetischen Energien wurden Elektronen aus der Silberhalogenidschicht herausgeschlagen, die durch den vorgegebenen Feldverlauf in Richtung Anode beschleunigt wurden. Dabei lösten sie eine Elektronenkaskade aus, die an der Anode entweder als analoger Strom registriert oder am Innenwiderstand eines Oszilloskops als gepulste Spannungssignale verarbeitet werden konnte. Die Kanalplatten übernahmen somit sowohl die Konvertierung des Clusterkationensignals zum elektrischen Signal, als auch die Verstärkung des entstehenden elektrischen Signals.

Vor dem Multikanalplattendetektor befanden sich in der Appartatur zwei zusätzliche Äquipotentialnetze. Das erste Netz erzeugte beim Anlegen einer positiven Spannung ein Bremsfeld, mit dem die Energieverteilung der ankommenden Clusterkationen gemessen wurde. Das zweite Netz befand sich auf Erdpotenzial und begrenzte einen definierten Beschleunigungsbereich vor den Mikrokanalplatten.

2.4.4 Optimierung des Spektrometers

In dem nun folgenden Absatz wird das von Wiley und McLaren eingeführte Kriterium zur Ionenfokussierung (Gleichung (2.6)) vorgestellt und gleichzeitig erläutert, wie dieses beim Aufbau und dem Betrieb des Flugzeitmassenspektrometers berücksichtigt wurde [95]. Dabei geht es darum, dass Ionen die an unterschiedlichen Orten in der ersten Beschleunigungszone des Massenspektrometers starteten zur gleichen Zeit am Detektor ankamen. Diese Bedingung kann mathematisch folgendermassen ausgedrückt werden:

$$\left(\frac{dt}{dx} \right)_{x_0} = 0 \quad (2.6)$$

Dabei ist x die Startposition der Ionen und x_0 der mittlere Startpunkt eines Ionenpackets mit der räumlichen Breite Δx . Die Flugzeit t der Ionen im Spektrometer ergibt sich aus der Summe der Flugzeiten für die einzelnen Zonen des Massenspektrometers. Sie ist in Gleichung (2.7) für den Fall angegeben, dass das Ionenpaket in der Mitte der ersten Beschleunigungszone startete.

$$t = t_{b_1} + t_{b_2} + t_{c_1+c_2} \quad (2.7)$$

Zweckmässigerweise wird ein dimensionsloser Parameter k eingeführt, der innerhalb der Beschleunigungszone Werte zwischen null und zwei annehmen kann. Startet ein Ion am ersten Netz der Beschleunigungszone I (vgl. Abbildung 2.9) ist $k = 2$, in der Mitte der Beschleunigungszone I ist $k=1$ und am Ende der Beschleunigungszone I ist $k = 0$. Außerdem werden in den folgenden Gleichungen die Spannungen durch Division auf die Spannung ΔU_0 normiert. ΔU_0 ergibt sich dabei aus der mittleren kinetischen Energie ΔE_0 bezogen auf die Ladung der Clusterionen in der Beschleunigungszone $\Delta E_0/e = \Delta U_0$.

$$\Delta U_0 = \Delta U_A/2 + \Delta U_B \quad (2.8)$$

ΔU_A bis ΔU_B ist der Spannungsabfall in den beiden Teilen I und II der Beschleunigungszone (Bild 2.9). Durch Einführung eines weiteren dimensionslosen Parameters l der nur von dem Quotienten ΔU_A und ΔU_B abhängt, die an den Beschleunigungsnetzen erzeugt werden, vereinfacht sich die Berechnung der Flugzeit weiter.

$$l = \frac{\Delta U_A/2}{\Delta U_0} = \frac{\Delta U_A/2}{\Delta U_A/2 + \Delta U_B} = \frac{1}{1 + 2\Delta U_B/\Delta U_A} \quad (2.9)$$

Neben der kinetischen Energie, die die Ionen während der Massenauftrennung gewinnen, besitzen sie noch eine zusätzliche Komponente in Flugrichtung, die aus der Überschallexpansion herrührt und wegen des kolinearen Aufbaus beachtet werden muß.

Aufgrund der hohen Machzahl M sind die Geschwindigkeitsunterschiede für Teilchen gleicher Massen jedoch ziemlich gering. Zur Berücksichtigung kann deswegen eine mittlere kinetische Anfangsenergie $E_{\text{kin,Strahl}}$ angenommen werden. Es ergibt sich ein weiterer Parameter g , der diese Anfangsenergie mit der mittleren Beschleunigungsenergie $e \cdot \Delta U_0$ ins Verhältnis setzt.

$$g = \frac{E_{\text{kin,Strahl}}}{e \cdot \Delta U_0} \quad (2.10)$$

Die Flugzeit t kann nun in Abhängigkeit des Parameters k berechnet werden:

$$t(k) = F(k) \cdot \sqrt{\frac{M_N}{2 \cdot e \cdot \Delta U_0}}, \quad (2.11)$$

wobei man die Funktion $F(k)$ als eine normierte Flugzeit auffassen kann. Die Bedingung zur Optimierung der zeitlichen Fokussierung nach Wiley und McLaren lässt sich mit Hilfe von $F(k)$ umformulieren [100, 101].

$$\left(\frac{dF(k)}{dk} \right)_{k_0} = 0 \quad (2.12)$$

k_0 ist in dieser Gleichung der mittlere Startort eines Ionenpakets. Die Funktion $F(k)$ setzt sich genauso wie die Flugzeit t (vgl. Gl.2.7) aus den einzelnen Beträgen der verschiedenen Zonen des Massenspektrometers zusammen:

$$F(k) = F_{b_1}(k) + F_{a_2}(k) + F_{c_1+c_2}(k) \quad (2.13)$$

Die einzelnen Beträge von $F(k)$ können durch die eingeführten Parameter l , g und k angegeben werden. Bei kleinen Anfangsgeschwindigkeiten des Strahls gegenüber der Endgeschwindigkeit, geht g gegen 0 und man erhält [102]:

$$F_{b_1}(k) = \frac{2 \cdot b_1/2}{l} \cdot \sqrt{g + l \cdot k} - \sqrt{g} = \frac{2 \cdot b_1/2}{l} \cdot \sqrt{l \cdot k} \quad (2.14)$$

$$F_{b_2}(k) = \frac{2 \cdot b_2}{1-l} \cdot (\sqrt{l \cdot k + g + (1-l)} - \sqrt{l \cdot k + g}) = \frac{2 \cdot b_2}{1-l} \cdot (\sqrt{l \cdot k + (1-l)} - \sqrt{l \cdot k}) \quad (2.15)$$

$$F_{c_1+c_2}(k) = \frac{c_1 + c_2}{\sqrt{l \cdot k + g + (1-l)}} = \frac{c_1 + c_2}{\sqrt{l \cdot k + (1-l)}} \quad (2.16)$$

Um den Einfluß der Startposition k auf die Flugzeit besser zu verstehen, betrachtet man die Funktion $F_{\text{rel}}(k)$ für relative Flugzeitenunterschiede der Ionen in Abhängigkeit der Startposition k

$$F_{\text{rel}}(k) = 100 \cdot \frac{F(k) - F(k=1)}{F(k=1)}, \quad (2.17)$$

die nicht mehr von der Masse M der Ionen abhängt. Die Funktion F_{rel} lässt sich durch Einsetzen der Parameter in Gleichung 2.14-2.16 berechnen. In Abbildung 2.13 ist das Ergebnis für das aufgebaute Massenspektrometer dargestellt.

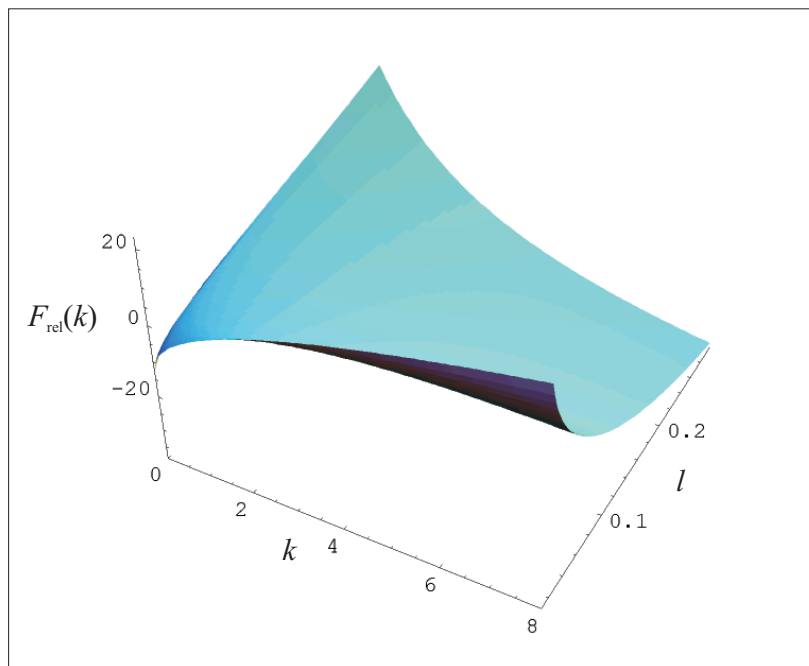


Abbildung 2.13: Darstellung der Funktion F_{rel} für das aufgebaute Flugzeitmassenspektrometer nach Wiley und McLaren.

Die Größe l nimmt dabei Werte von 0 bis 0,3 und k Werte im Bereich von 0 bis 8 an. Zwar macht die Funktion für k größer 2 keinen physikalischen Sinn, die Darstellung hilft aber bei der Verdeutlichung des Funktionsverlaufs von F_{rel} .

Nach dem Kriterium von Wiley und McLaren (Gleichung 2.12 und Gleichung 2.17) sollten Ionen dann den Detektor zum gleichen Zeitpunkt erreichen, wenn die Funktion $F_{\text{rel}}(k)$ ein Extremum aufweist. In Abbildung 2.14 ist F_{rel} für $l = 0,045$, $l = 0,054$ und $l = 0,062$ im Wertebereich von $k = 0$ bis 2 gezeigt. Es kann festgestellt werden, dass ein Maximum von F_{rel} für die betrachteten Kurven nur für $l = 0,054$ und $l = 0,062$ vorhanden ist. Die Einstellung bei der $l = 0,045$ beträgt ist daher für den Betrieb des TOF-Massenspektrometers nicht geeignet ist.

Bei der bisherigen Diskussion wurde noch nicht beachtet, dass das Wiley-McLaren Kriterium nur für Ionenpakete mit kleinen räumlichen Ausdehnungen ausreichend ist. Werden die Ionen, wie dieses bei kolinearen Flugzeitmassenspektrometern üblich ist, aus einem breiteren

Bereich beschleunigt, muss ein zusätzliches Kriterium, dass Milani und de Heer erstmalig eingeführt haben [103], berücksichtigt werden. Neben dem Maximum von F_{rel} sollte sich die Funktion innerhalb eines großen Bereichs von k nur wenig ändern, denn nur wenn sich die Flugzeiten wenig ändern, ist mit dem TOF-Massenspektrometer eine gute Fokussierung zu erreichen.

Ein Größe, mit der die Qualität der zeitlichen Fokussierung des Flugzeitmassenspektrometers angegeben werden kann, ist sein Auflösungsvermögen A . Dieses kann aus der mittleren Flugzeit t eines Signals im Massenspektrum und der doppelten Halbwertsbreite Δt^{FWHM} des Signals berechnet werden:

$$A = \left(\frac{t}{2 \cdot \Delta t^{\text{FWHM}}} \right) \quad (2.18)$$

In Abbildung 2.14 ist für $l = 0,054$ und $l = 0,062$ ein ΔF_{rel} eingezeichnet, das einer zunächst willkürlichen Auflösung von 250 entspricht. Zur Berechnung von ΔF_{rel} wurden Gleichung 2.11, 2.17 und 2.18 verwendet.

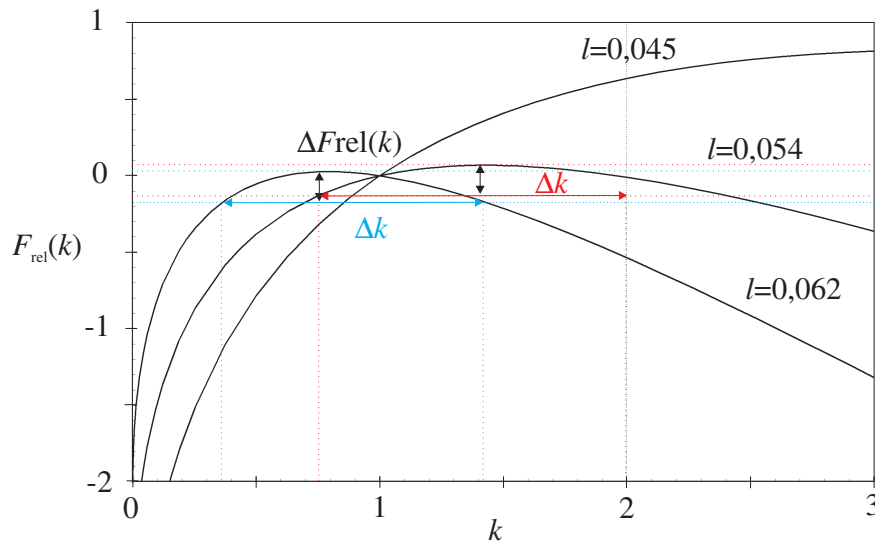


Abbildung 2.14: Darstellung von $F_{\text{rel}}(k)$ für $l = 0,045$, $l = 0,054$ und $l = 0,062$. Es ist zu erkennen, dass für $l = 0,054$ und $l = 0,062$ das Kriterium von Wiley und McLaren zur Ionenfokussierung erfüllt ist. Für diese beiden Kurven wurde zusätzlich für eine willkürlich vorgegebene Auflösung von 250 das zugehörige ΔF_{rel} eingezeichnet. Es sind die Bereiche Δk gezeigt, aus denen Ionen für diese Auflösung beschleunigt werden dürfen.

Durch die erst einmal willkürlich vorgegebene theoretische Auflösung von 250 ergibt sich für $l = 0,054$ ein Bereich $\Delta k = 1,25$ und für $l = 0,062$ ein Bereich $\Delta k = 1,05$. Da bei gleichem Auflösungsvermögen für $l = 0,054$ der Bereich für k größer als für $l = 0,062$ ist, konnte man erwarten, dass bei der Einstellung mit $l = 0,054$ eine bessere Auflösung erreicht werden kann.

als bei $l = 0,062$.

Für die tatsächlich im Experiment erreichbare Auflösung spielen allerdings auch noch andere Faktoren, wie z.B. Inhomogenitäten der elektrischen Felder oder die Verteilung der Anfangsgeschwindigkeiten der Clusterionen, eine entscheidende Rolle. Deswegen ist die theoretische Vorhersage des zu erwartenden Auflösungsvermögens sehr schwierig. Die Simulation des Flugzeitenverhaltens hilft einem aber den Bereich, in dem der Parameter l experimentell zu variieren ist einzuschränken. Das beste Auflösungsvermögen im Experiment wurde in der Tat in der Nähe von $l = 140 \text{ V}/2590 \text{ V} \approx 0,05$ gefunden. Analysiert man die Halbwertszeiten der einzelnen Signale der verschiedenen Isotope der Sn^+ -Kationen dann ergibt sich die experimentelle Auflösung zu $A = 60$.

2.4.5 Ionenstrommessung und Ionenoptik

Zur Deposition von Clustern auf Oberflächen, sowie für die Optimierung der Transmission der Apparatur, war es notwendig ein Messsystem zu konstruieren, mit dem der Ionenstrom am Anfang und am Ende der Apparatur ermittelt werden konnte.

Da die mit der Laserverdampfungsquelle erzeugten Clusterstrahlen aufgrund der freien Expansion ins Vakuumsystem stark divergieren und dieser Effekt durch die abstoßenden Coulombkräfte für die geladenen Spezies im Strahl noch verstärkt wird, musste zusätzlich ein Ionenleitsystem aufgebaut werden, welches eine effektive Bündlung der divergierenden Clusterionen gewährleistete.

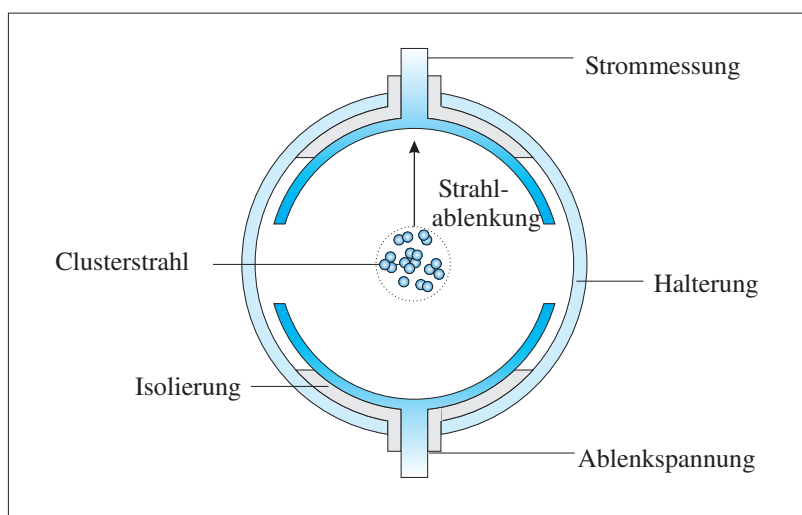


Abbildung 2.15: Querschnitt durch die Deflektionsplatten des ersten Faradaydetektors mit denen die Bestimmung des Gesamtionenstroms und die Transmission des quasi-kontinuierlichen TOF-Massenspektrometers durchgeführt wurde.

Das eingesetzte System wurde so konstruiert, dass es einen geringen Raumanspruch hatte und einfach einzusetzen war. Dieses konnte durch den Einsatz von zwei verschiedenen

Faradaydetektoren in Kombination mit einem Elektrometer zur Strommessung sowie drei elektrostatischen Einzellinsen für die Fokussierung der Ionen realisiert werden.

Der erste Faradaydetektor befand sich kurz hinter den Beschleunigungsplatten des kolinearen Flugzeitmassenspektrometers und diente zur Bestimmung des Gesamtkationenstroms, der aus der Clusterquelle kam. Er wurde so gebaut, dass der Clusterstrahl ihn ohne Intensitätsverluste passieren konnte, wenn keine Strommessung erfolgte und ein einfaches Anschalten ohne die Benutzung von mechanischen Verschiebeelementen möglich war. Zu diesem Zweck wurden zwei Deflektionsplatten eingesetzt, die jeweils aus etwa 2 cm² großen Rohrhälften bestanden. An die untere Platte konnte eine variable Spannung angelegt werden, um Clusterionen zur Strommessung auf die zweite gegenüberliegende Platte zu lenken. Beide Rohrhälften befanden sich elektrisch isoliert durch zwei etwa 1 mm dicke Teflonbauteile in einem Halterrohr, das einen Innenwanddurchmesser von 25 mm hatte und waren jeweils mit einem Kapton-Kabel über eine Ultrahochvakuumstromdurchführung mit dem Elektrometer bzw. dem Hochspannungsnetzgerät verbunden. Abbildung 2.15 zeigt einen Querschnitt durch den Aufbau.

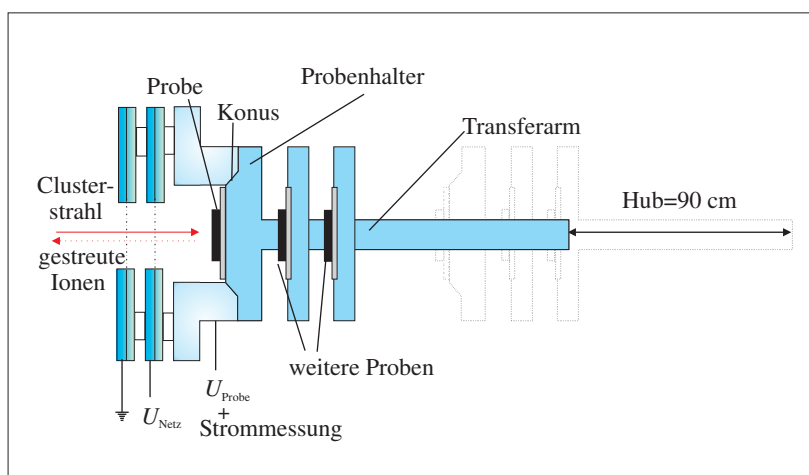


Abbildung 2.16: Aufbau des Probenhalters zur Strommessung, Probenpräparation und SID-Spektroskopie.

Der zweite Faradaydetektor wurde in den Probenhalter für die Deposition der Clusterionen integriert, sodass während der Probenpräparation gleichzeitig der Ionenstrom überprüft werden konnte. Diese Konstruktion ermöglichte so, neben der Transmissionsmessung für die gesamte Apparatur, auch die Bestimmung des Stroms einzelner Clusterspezies nach der Masse Selektion.

Die Anordnung zur Strommessung und Probenpräparation ist in Abbildung 2.16 illustriert. Der Probenhalter wurde auf einem verschiebbaren Transferarm mit einem Hub von 500 mm aufgesetzt, sodass er leicht in elektrischen Kontakt mit einem Rohrstück ($d = 1$ cm, $l = 1$ cm) gebracht werden konnte und einen Austausch der Probe unter Vakuumbedingungen mit Hilfe eines Greifarms ermöglichte. Ein Konus im Rohrstück und am Probenhalter dienten zur

Zentrierung der Probe auf die Molekularstrahlachse. Das verwendete Rohr war über ein Kapton-Kabel und eine Vakuumstromdurchführung mit dem Elektrometer verbunden. Alternativ konnte der selbe Anschluß zum Anlegen einer elektrischen Spannung U_{Probe} für den Abbremsprozess der Clusterionen genutzt werden. Vor dem Rohr waren zwei Netze angebracht. Das vordere geerdete Netz schirmte die an der Depositionseinheit erzeugten elektrischen Felder ab. Das zweite Netz war für weitere Experimente, wie etwa der SID-Spektroskopie vorgesehen (vgl. Abschn. 2.6).

Jede der zur Ionenbündelung verwendeten Einzellinsen bestand aus drei rohrförmigen Elementen mit jeweils 20 mm Durchmesser und auch einer Länge von 20 mm. Die beiden äußeren Elemente wurden geerdet, während das mittlere Element auf eine beliebige konstante, elektrische Spannung, ebenfalls über einen Kapton-Kabel und eine Stromdurchführung, gebracht werden konnte. Zur Isolierung und Zentrierung dienten 2 mm dicke Teflonscheiben mit 1 mm dicken Zentrierringen. Die Halterung des Aufbau wurde über drei Gewindestangen realisiert.

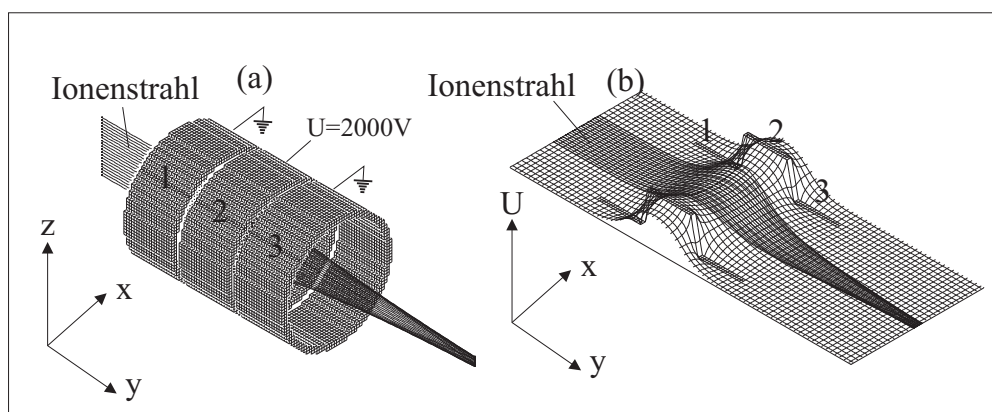


Abbildung 2.17: (a) Darstellung einer Einzellinse zur Ionenfokussierung mit von Simion 7.0.w berechneten Ionentrajektorien eines Kationenstrahls. (b) Potenzialverlauf und Ionentrajektorien berechnet mit Simion 7.0.w.

Die Positionen der Einzellinsen in der Apparatur sind der Abbildung 2.1 auf Seite 11 zu entnehmen. Die Zentren der ersten beiden Einzellinsen sind 120 mm voneinander entfernt, die dritte Einzellinse folgt nach weiteren 220 mm.

Zur Verdeutlichung der Funktionsweise der Einzellinsen sind in Abbildung 2.17 zwei mit der Software SIMION 7.0.w erstellte Simulationen dargestellt. In 2.17.a ist die geometrische Anordnung der Linsenelemente und die für einen von links oben kommenden Kationenstrahl ($E_{\text{kin}} = 2550 \text{ eV}$, $M_N = 100 \text{ amu}$) resultierende Fokussierung durch das Anlegen einer Hochspannung von 2000 V gezeigt. In 2.17.b wird der zugehörige Verlauf des elektrischen Potentials entlang der x,y-Ebene dreidimensional illustriert.

Durch Variation der Hochspannung am mittleren Linsenelement (oder durch Veränderung der Linsengeometrie) kann der Fokus beeinflusst werden, was eine experimentelle Optimierung der Ionentransmission erlaubte. Typische Werte für die angelegten Spannungen betrugen -1755 V, -2535 V und +1060 V für Clusterkationen mit einer kinetischen Energie von 2400 eV.

Mit diesen Einstellungen konnte der an dem Probenhalter gemessene Ionenstrom um einen Faktor 10 verbessert werden.

Der von der Apparatur erzeugte Gesamtstrom wurde am ersten Faradaycup bei 20 Hz zu etwa 1 nA bis 2 nA bestimmt, wovon 0,4 nA bis 1 nA mit Hilfe des quasi-kontinuierlichen Flugzeitmassenspektrometers beschleunigt wurden und davon letztendlich ca. 0,1 nA bis 0,5 nA an der Probe ankamen. Dieses entsprach einer Transmission von etwa 40% für die Beschleunigungszone des Flugzeitmassenspektrometers und einer Transmission von 10% bis 25% für die gesamte Apparatur.

Über die gemessene Aufdampfrate von etwa 0,07 bis 0,21 $\text{\AA}/\text{s}\cdot\text{cm}^2$ oder etwa $2,6\cdot 10^{13}$ bis $7,8\cdot 10^{13}$ Atomen/ $\text{s}\cdot\text{cm}^2$ für Zinn an der Quarzmikrowaage, konnte der Anteil der positiv geladenen Cluster im Strahl bei einer mittleren Clustergröße von $N = 20$ bis $N = 100$ zu etwa 1 bis 5% bestimmt werden.

Für Zinncluster mit 10 Atomen konnten an der Probe mit einer Fläche von $0,5\text{ cm}^2$ bei einer Betriebsrate der Apparatur von 40 Hz Ströme von 32 pA erreicht werden. Damit wurde eine Depositionsrate von 0,01 Monolagen/Stunde für massenselektierte Cluster erreicht. Auf einer Graphitoberfläche mit $0,5\text{ cm}^2$ entspricht das $1\cdot 10^{12}$ deponierte Cluster pro Stunde.

2.5 Die Massenselektion mit Hilfe des Ionenspiegels

Im Molekularstrahl werden durch den Einsatz des Flugzeitmassenspektrometers kleine räumlich voneinander getrennte Ionenpakete mit Clustern einer Größe erzeugt. Rademann et al. setzten erstmals einen elektrischen Ionenspiegel zur Separation der Ionenpakete und somit zur Massenselektion von Clustern ein [56]. Ein entsprechender verbesserter Aufbau wurde in der vorliegenden Arbeit realisiert. Der verwendete Ionenspiegel bestand aus drei parallelen elektrischen Äquipotenzialnetzen, von denen das mittlere zur Erzeugung eines elektrischen Feldes für die Reflektion von Clusterionen benutzt wurde.

Die beiden äußeren geerdeten Netze dienten zur Abschirmung und Begrenzung des elektrischen Feldes. Die Netze wurden mit Hilfe von Aluminiumringen gespannt und hatten einen Durchmesser von etwa $d = 50$ mm. Der Abstand zwischen den Netzen wurde auf 5 mm festgelegt. Der Spannungsaufbau am mittleren Netz des Spiegels erfolgte über ein Kaptonkabel und eine Vakuumstromdurchführung. Der Aufbau ist der Abbildung 2.18 zu entnehmen.

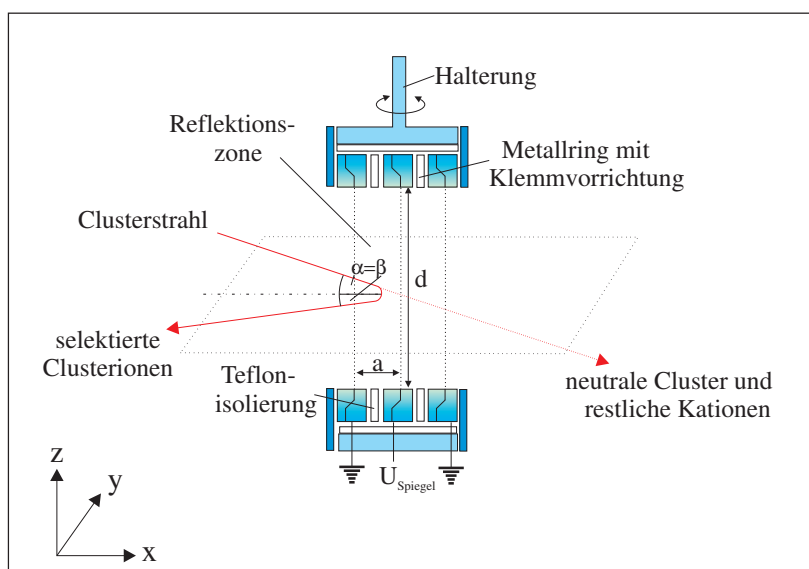


Abbildung 2.18: Aufbau des Ionenspiegels, der zur Aufnahme von Massenspektren und zur Massenselektion von Clusterionen benutzt wurde.

Eine Reflektion der Clusterionenstrahlen trat dann ein, wenn beim Anlegen einer konstanten elektrischen Spannung U_{Spiegel} an das mittlere Netz $e \cdot U_{\text{Spiegel}}$ größer als die kinetische Energie der Clusterionen war.

Bei dem Reflektionsprozeß tauchten die Ionen in den Spiegel ein, wurden durch das elektrische Feld abgebremst und entlang abnehmenden elektrischen Potenzials erneut beschleunigt. Die Eindringtiefe in den Spiegel war bestimmt durch die Anfangsgeschwindigkeit und die Clustermasse, sowie die im Spiegel herrschenden elektrischen Feldstärken.

Da bei diesem Vorgang nur die Geschwindigkeitskomponente der Cluster parallel zu den elektrischen Feldlinien des Spiegels verändert wurde, war damit gewährleistet, dass der Ausfallswinkel β der Ionen immer dem Einfallswinkel α entsprach. Durch einen Aufbau, der es

gestattete den Spiegel mit einer 360°-Drehdurchführung gegenüber dem Molekularstrahl frei zu verdrehen, war es möglich den Clusterstrahl in jede beliebige Richtung zu lenken, also auch zur gegenüber der Clusterquelle im Uhrzeigersinn um 90° verdrehten Probe oder dem gegenüber befindlichen MCP-Detektor (vgl. Abb. 2.1).

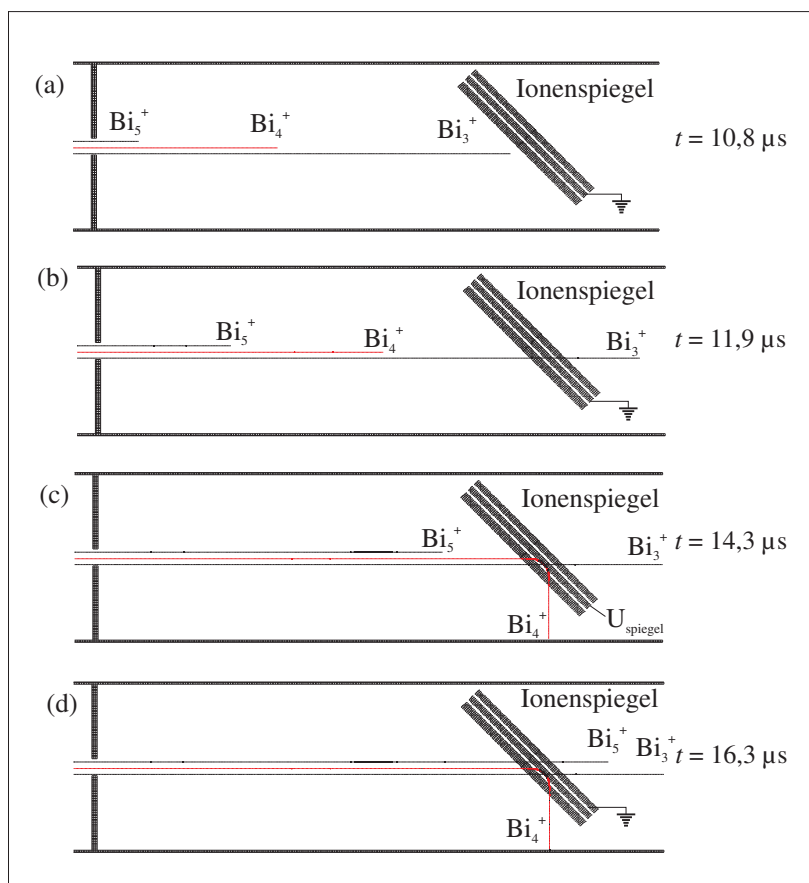


Abbildung 2.19: Simulation des Selektionsprozesses von Bi_4^+ -Ionen aus einem Clusterstrahlpuls mit Bi_N^+ mit $N = 3$ bis 5. (a) Die Kationen durchqueren die feldfreie Driftstrecke und trennen sich dabei räumlich immer weiter auf. (b) Das innere Netz im Spiegel ist auf Erdpotential, dadurch können zunächst alle ankommenden Ionen, wie z.B. Bi_3^+ passieren. (c) Ein Hochspannungspuls von 3000 V am mittleren Netz des Spiegels sorgt dafür, dass die Bi_4^+ -Ionen umgelenkt und somit aus dem Strahl abgetrennt werden. (d) Der Spiegel ist wieder auf Erdpotential, weswegen ihn die zuletzt ankommenden Bi_5^+ -Ionen auch wieder passieren können. Die kinetische Anfangsenergie beträgt 2550 eV. Die Ionentrajektorien wurden mit der Software SIMION7.0.w berechnet und dargestellt.

Wurde die Spannung U_{Spiegel} nur für eine kurze Zeit t_{Puls} am mittleren Netz des Spiegels angelegt, so wurde nur der Teil des Clusterstrahls reflektiert, der sich während dieser Zeit im Reflektionsbereich befand. In Kombination mit dem Flugzeitmassenspektrometer, das

kurze, räumlich voneinander getrennte Ionenpakete, die nur Cluster einer Masse enthielten, produzierte, waren Clusterionen einer bestimmten Masse vom Rest des Molekularstrahls ab separierbar.

Zur Verdeutlichung des Vorgehens ist in Abbildung 2.19 die Separation von Bi_4^+ -Ionen aus einem hypothetischen Clusterstrahlpuls mit Bi_N^+ mit $N = 3$ bis 5 illustriert. Die Bi_N -Clusterionen wurden für die Simulation ausgewählt, da Bismut isotonenrein ist.

Die abgebildeten Trajektorien des Clusterstrahlpulses wurden mit Hilfe des kommerziell erhältlichen Programms SIMION 7.0.w berechnet. Vor dem Eintauchen des Clusterstrahls in den Spiegel werden die Ionen durch die Beschleunigung des Flugzeitmassenspektrometers aufgetrennt (a).

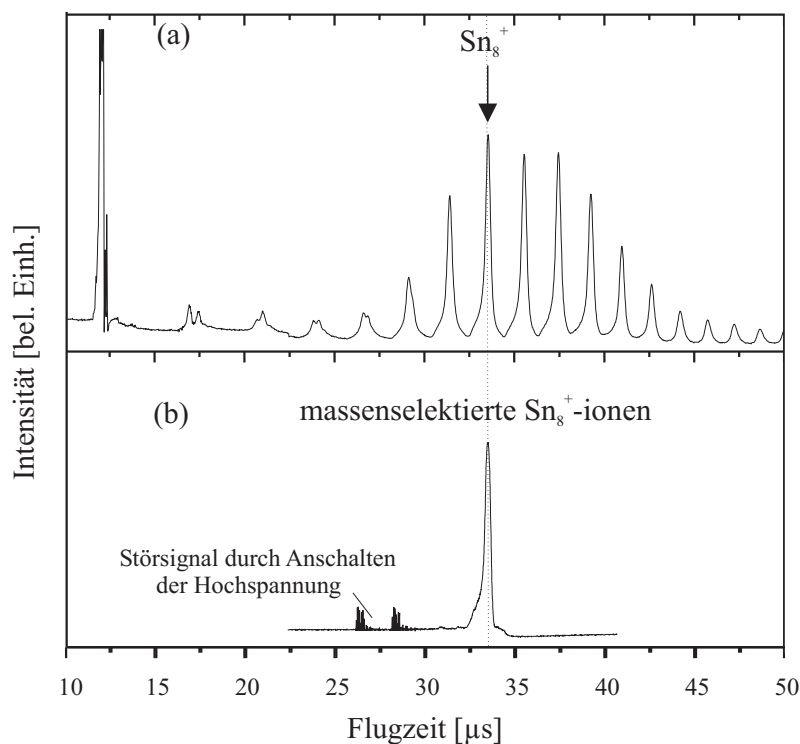


Abbildung 2.20: (a) Für den Selektionsprozeß wurde zunächst ein komplettes Massenspektrum an Zinnclusterkationen aufgenommen. Dazu wurde am mittleren Netz des Spiegels eine konstante Spannung $U_{\text{Spiegel}} = 3300 \text{ V}$ angelegt. (b) Durch einen gepulsten Betrieb konnte mit Hilfe des MCP-Detektors eine bestimmte Ionenmasse (Sn_8^+ vom Clusterstrahl isoliert werden.

Die Kationen verschiedener Massen laufen auf der feldfreien Driftstrecke, aufgrund der identischen kinetischen Energie von $E_{\text{kin}} = \frac{1}{2}mv^2 = 2550 \text{ eV}$ auseinander. Die Bi_3^+ -Ionen können den Spiegel ungehindert durchqueren, da das mittlere Netz auf Erdpotenzial liegt und somit keine Kraft auf die Cluster einwirkt (b).

Nachdem die Bi_3^+ -Spezies die erste Reflektionszone des Spiegel durchquert haben, wird eine

Spannung $U_{\text{Spiegel}} > E_{\text{kin, Cluster}}/e$ an das mittlere Netz angelegt. Die Bi_4^+ -Cluster werden dadurch in Richtung Detektor oder Probe abgelenkt (c).

Nachdem die Bi_4^+ -Ionen die erste Reflektionszone des Spiegels verlassen haben, wird das mittlere Netz des Spiegels wieder geerdet. Die nachfolgenden Cluster fliegen somit wieder ungestört weiter (d). Neben der Trennung der geladenen Teilchen werden auf diesem Weg auch die ungeladenen Cluster abgetrennt. Außerdem ist alternativ ein Nachweis der Clusterionen mit dem MCP-Detektor für eine Deposition auf einer Probe möglich.

In Abbildung 2.20.(a) ist ein komplettes Massenspektrum von Zincludern mit $N = 1$ bis 17 Atomen gezeigt, dass mit einer konstanten Spannung $U_{\text{Spiegel}} = 3300 \text{ V}$ aufgenommen wurde. Durch Umschalten von der konstanten Hochspannung auf den gepulsten Betrieb konnten z.B. Sn_8^+ -Cluster selektiert werden.

Die Qualität der Massenselektion hing stark von dem räumlichen Auftrennungsvermögen des Flugzeitmassenspektrometers ab. Außerdem spielte der richtige Zeitpunkt zum Anschalten des Hochspannungspulses für den Spiegel eine wichtige Rolle. Die optimalen Schaltzeiten wurden mit Hilfe des MCP-Detektors in der in Abbildung 2.9 gezeigten Konfiguration gefunden, indem zunächst ein komplettes Massenspektrum des Clusterstrahls aufgenommen wurde und t_{Puls} dann so eingestellt wurde, dass nur noch ein Ionensignal am Detektor übrig blieb. Typischerweise war t_{Puls} etwa 1 bis 2 μs lang und wurde ca. 10 bis 50 μs nach dem Start der Clustererzeugung geschaltet. Die in den Experimenten benutzte Spannung U_{Spiegel} betrug 3300 V. Die während der Experimente durch Massenspektrometer und Ionenspiegel weiter verringerte Auflösung A erreichte insgesamt einen Wert von etwa 35, d.h. es konnten gerade noch Cluster mit 35 Atomen massenselektiert werden.

2.6 Die Probenpräparation und das SID-Experiment

Das im Abschnitt 2.4 vorgestellte Flugzeitmassenspektrometer wurde in Kombination mit dem gepulst betriebenen Ionenspiegel zur Separation von Ionen bestimmter Massen aus dem Clusterstrahl genutzt. Diese Ionen konnten dann in Abhängigkeit ihrer kinetischen Energie deponiert oder auch implantiert werden. Außerdem kann man mit dem Aufbau das Fragmentationsverhalten der Cluster beim Aufprall auf Festkörperoberflächen untersuchen. In den folgenden Kapiteln wird die Funktionsweise der einzelnen Betriebsmodi erläutert.

2.6.1 Implantation und sanftes Landen massenselektierter Cluster

Vor der Deposition von massenselektierten Clusterionen wurde zunächst ein Flugzeitmassenspektrum eines mit der Apparatur erzeugten Clusterstrahls aufgenommen (vgl. Abschn. 2.4) und die Intensität der gewünschten Spezies durch Variation der verschiedenen Syntheseparameter und der Ionenoptik optimiert.

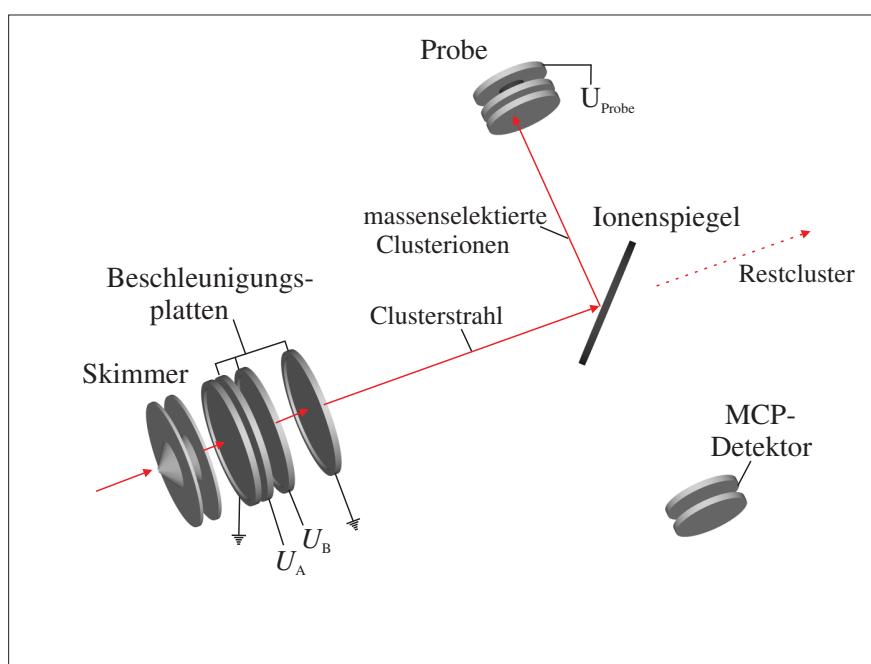


Abbildung 2.21: Konfiguration der Apparatur für die Deposition oder Implantation von Clusterionen. Der Spiegel ist so eingestellt, dass die (massenselektierten) Ionen direkt auf die zu präparierende Probe gerichtet sind.

Anschließend wurde mit Hilfe des gepulsten Ionenspiegels die gewünschte Clustermasse selektiert (vgl. Abschn. 2.5) und durch Positionsänderung des elektrostatischen Spiegels auf die Probe gelenkt. Die dafür notwendige Konfiguration der Apparatur ist in Abbildung 2.21 dargestellt.

Eine Probenpräparation unter sanften Bedingungen, also vergleichsweise geringen kinetischen Energien, erfordert eine möglichst geringe Energieauflösung der massenselektierten Clusterionen. Unter anderem können bei einer zu großen Energieverteilung Fragmentationsprozesse die Präparation stören. Neben der niedrigen Transmission der gängigen Flugzeitmassenspektrometer ist aber gerade zumeist die schlechte Energieauflösung bedingt durch die große Beschleunigungszone im Flugzeitmassenspektrometer einer der Hauptnachteile der kolinearen Massenspektrometer beim Einsatz für die Massenselektion.

Die Energien der Cluster im Molekularstrahl hängen beim Wiley-McLaren-Aufbau hauptsächlich von den Potenzialen U_A und U_B der ersten beiden Beschleunigungsnetze und der Startposition k der Cluster im Massenspektrometer ab. Bei Beschleunigungsspannungen von z.B. $U_A = 2700$ V und $U_B = 2400$ V, erhält man aufgrund des kolinearen Aufbaus und dem dadurch bedingten nahezu vollständigen Ausfüllen der ersten Beschleunigungszone des Massenspektrometers Cluster mit translatorischen Energien von etwa $E_{\text{kin}} = 2550 \text{ eV} \pm 150 \text{ eV}$. Die mittlere kinetische Energie der Cluster lässt sich durch Verringerung der Beschleunigungsspannungen oder durch ein geeignetes Abbremsfeld reduzieren. Die mittlere kinetische Energie kann z.B. durch den Einsatz eines Bremsfeldes an der Probe verringert werden. Mit einem Bremsfeld von $\Delta U_{\text{Probe}} = 2400$ V sind kinetische Energien zwischen 0 eV und 300 eV erreichbar. Cluster, die größer als $N = 30$ Atome sind, lassen sich so ohne Intensitätsverluste und ohne das Auftreten von Fragmentationsprozessen sanft landen. Die Energieverteilung ist für die Erzeugung von Oberflächen mit kleinen, implantierten Clustern unproblematisch, aber die Bedingungen sind zur sanften Deposition von kleinen Clustern nicht ausreichend. Für das sanfte Deponieren kleinerer Cluster sind daher Techniken notwendig, die die Breite der Verteilung der kinetischen Energien von $\Delta E = 300$ eV verringern. Dazu können mehrere Wege beschritten werden. Der einfachste Weg, ohne eine Modifikation der Apparatur, besteht darin, die beiden Beschleunigungsspannungen des Flugzeitmassenspektrometers so weit zu senken, dass trotz einer Energieverteilung eine sanfte Deposition von kleinen Clustern möglich ist.

Eine Verringerung der Energieverteilung der auf die Probe auftreffenden Clusterionen kann auch erreicht werden, indem das Bremsfeld an der Probe $U_{\text{Probe}} > U_B$ einen Teil der massenselektierten Cluster reflektiert. Diese beide Vorgehensweisen haben jedoch den Nachteil, dass sie zu teilweise erheblichen Intensitätsverlusten führen.

Opitz et al. haben aus diesem Grund eine spezielle Pulstechnik für kolineare Massenspektrometer entwickelt [104]. Die Cluster wurden dazu vor der Massenauftrennung zunächst in einer zusätzlichen Beschleunigungszone durch Anlegen einer elektrischen Spannung in Richtung Clusterquelle reflektiert. Die von den Clustern dabei erhaltenen kinetischen Energien kompensierten teilweise die durch das eigentliche Massenspektrometer erhaltene Beschleunigung und verringerten die Energiebreite. Es konnte damit eine Energieauflösung von etwa 5% erreicht werden. Allerdings ergaben sich auch hierbei große Intensitätsverluste.

Daher musste eine Alternative entwickelt werden. Die dazu entworfene, gepulst betriebene Abbremsseinheit, die analog der positionsabhängigen Beschleunigung des Wiley-McLaren Massenspektrometers eine positionsabhängige Abbremsung der Cluster vornahm [54], ist in Abbildung 2.22 schematisch dargestellt.

Für den Abbremsprozess wurde ausgenutzt, dass die mit dem Flugzeitmassenspektrometer erzeugten Clusterionenpulse eine inhomogene Geschwindigkeitsverteilung besaßen. Cluster,

die sich am Anfang eines Pulses befanden, hatten kleinere Geschwindigkeiten als Cluster am Ende des Pulses ($v_{\text{Cluster}}(x_1) > v_{\text{Cluster}}(x_2)$), wobei x_1 und x_2 die Positionen im Clusterpuls angeben. Das sorgte nach Wiley und McLaren dafür, dass alle Ionen optimalerweise gleichzeitig den MCP-Detektor erreichen konnten. Durch den Einsatz eines gepulsten elektrischen Feldes konnte die Differenz $v_{\text{Cluster}}(x_1) - v_{\text{Cluster}}(x_2)$ verringert und somit auch die Energieverteilung der Cluster geschmälert werden.

Die aufgebaute Einheit bestand aus vier parallelen Äquipotenzialnetzen. Das Netz I der Abbremsseinheit diente hauptsächlich zum Abschirmen der an Netz II angelegten Abbremsspannung $U_{\text{Bremspuls}}$, definierte aber auch gleichzeitig eine Beschleunigungszone für Cluster im Bereich A. Das Netz III begrenzte die Bremszone B der Einheit und trennte zusätzlich die Zone C zum Abfragen der Energieverteilung der Cluster nach der Energieschmälerung ab. Die vier Netze wurden mit Hilfe von jeweils zwei Aluminiumringen gespannt und hatten jeweils einen Durchmesser von 45 mm. Die Zone A war 15 mm die Zone C 20 mm lang, die Zone B hatte eine Ausdehnung von $z = 50$ mm. Die gesamte Einheit wurde fest in ein Edelstahlrohr montiert, sodass ein einfacher Positionswechsel der kompakten Einheit möglich war.

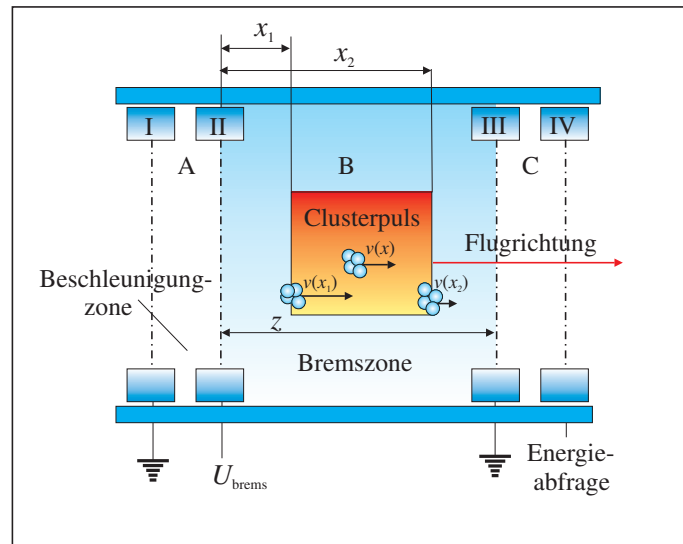


Abbildung 2.22: Aufbau der Abbremsseinheit. Die Abbremsseinheit besteht aus vier Netzen, die eine Beschleunigungszone A, eine Abbremszone B und eine Region zum Abfragen der kinetischen Energie C definieren.

Der Abbremsprozess der Cluster wurde durch das Anlegen eines Hochspannungspulses mit $U_{\text{Bremspuls}} < 0$ V an Netz (II) gestartet, wenn sich alle Clusterionen eines durch das Massenspektrometer erzeugten und mit dem Ionenspiegel umgelenkten Ionenpakets im Bereich B der Abbremsseinheit befanden. Die Dauer dieses Bremspulses war solange gewählt, dass alle Cluster das Netz (III) passieren konnten, bevor die Hochspannung ausgeschaltet wurde. Dieses Vorgehen führte dazu, dass die Cluster am Anfang (x_1) eines Pulses einen niedrigen Potenzialanstieg als die Cluster am Ende (x_2) des Pulses überwinden mussten. Dadurch

konnte die kinetischen Energieverteilung innerhalb eines Ionenpakets verringert werden ohne zusätzliche, größere Intensitätsverluste in Kauf nehmen zu müssen.

Der richtige Zeitpunkt $t_{\text{Bremspuls}}$ konnte anhand der Form des Massensignals am Ionendetektor gewählt werden, da Cluster die zum Zeitpunkt $t_{\text{Bremspuls}}$ im Bereich A oder C waren, zu einem anderem Zeitpunkt am Detektor ankamen, als Cluster die sich im Bremsfeld befanden.

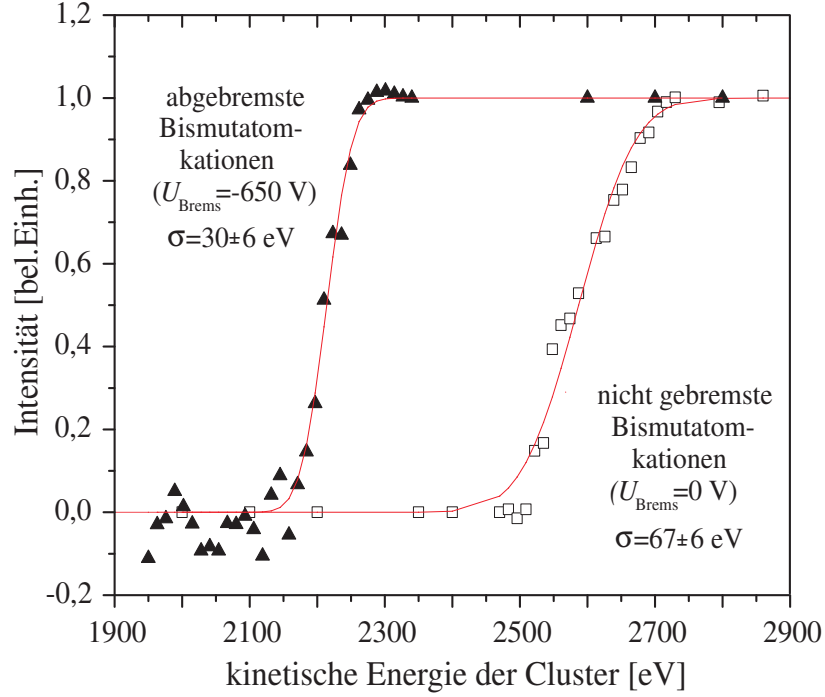


Abbildung 2.23: Vergleich der Energieverteilung mit und ohne Abbremsseinheit. Durch das Anlegen eines Hochspannungspulses $U_{\text{Brems}} = -650$ V verbesserte sich die Standardabweichung σ von 67 ± 6 eV auf 30 ± 6 eV.

Die kinetische Energieverteilung konnte beim Deponieren auf eine Probe mit dem Netz (IV) oder mit dem Abbremsnetz vor dem MCP-Detektor bestimmt werden. Die Änderung ΔE für einen Clusterpuls ist gegeben durch das Produkt aus der elektrischen Feldstärke $E_{\text{elektr}} = U_{\text{Bremspuls}}/z$ in der Zone B, der Elementarladung e und der räumlichen Ausdehnung des Clusterpulses Δx :

$$\Delta E = \frac{U_{\text{Bremspuls}} \cdot e}{z} \cdot \Delta x = E_{\text{elektr}} \cdot e \cdot \Delta x \quad (2.19)$$

Anhand der Peakbreite des Bi^+ in den Massenspektren und der Schaltzeiten für die Hochspannungspulse an dem Spiegel konnte die Ausdehnung der Bi^+ -Pulse zu 10 bis 20 mm abgeschätzt werden. Mit $U_{\text{Bremspuls}} = -650$ V, $z = 50$ mm und $\Delta x = 10$ bis 20 mm ergibt sich $\Delta E_{\text{FWHM}} = 130\text{--}260$ eV. Dieses entspricht einer theoretischen Verbesserung der Energiebreite um etwa 43% bis 87%.

In Abbildung 2.23 sind zwei gemessene Energieverteilungen für einen Bi^+ -Ionenpuls gezeigt. Dabei ist rechts die Originalverteilung ohne Abbremspuls (a) und links eine mit der gepulsten Einheit ($U_{\text{Brems}} = -650 \text{ V}$) veränderte Energieverteilung (b) dargestellt. Die Spannungen U_A und U_B betrugen bei der Messung 2770 V und 2470 V. Mit Hilfe der Verteilungsfunktion $F(E_{\text{kin}})$:

$$F(E_{\text{kin}}) = \frac{1}{2} \left(1 + \text{erf} \left(\frac{E_{\text{kin}} - \mu}{\sigma \cdot \sqrt{2}} \right) \right) \quad (2.20)$$

wurde der Erwartungswert der kinetischen Energie μ und die Standardabweichung σ bestimmt. Die Energiebreite des Pulses hat sich durch den Einsatz der Abbremsseinheit von $\sigma = (67 \pm 4) \text{ eV}$ auf $\sigma = (30 \pm 6) \text{ eV}$, also um etwa 45% verbessert und die mittlere kinetische Energie wurde von $\mu = 2620 \text{ eV}$ auf $\mu = 2214 \text{ eV}$ gesenkt. Dieses liegt im Rahmen der theoretischen Vorhersage. Mit der erreichten Energieverteilung können somit Cluster mit 20 Atomen ohne Intensitätsverluste sanft gelandet werden.

Bei größeren Bremsspannungen wurde beobachtet, dass sich die Energieverteilung wieder verbreiterte. Es ergab sich somit eine optimale Abbremsspannung, die durch Experimente zu bestimmen war. Diese Abweichung von der Theorie bei größeren Spannungen kann z.B. durch den stärkeren Einfluss von Feldinhomogenitäten und auf das einfache Modell des Geschwindigkeitsverlaufs innerhalb des Clusterpulses vor dem Abbremsen zurückgeführt werden.

2.6.2 Das SID Experiment

Wenn Clusterionen im Übergangsbereich mittlerer Kollisionsenergien ($E_{\text{Koll}} \approx (50 - 200) \text{ eV}$) auf eine Probe aufgebracht werden, treten neben der inelastischen Streuung der Ionen auch Fragmentationsprozesse auf (vgl. Abschn. 1). Daher werden kurz nach der Kollision Fragmentationen unmittelbar vor der Festkörperoberfläche erzeugt.

Mittels des in Abschnitt 2.4.5 beschriebenen Aufbaus der Depositionseinheit ist es möglich, die gestreuten Clusterionen und gebildeten Fragmentationen zum MCP-Detektor zu beschleunigen und zu analysieren. Die systematische Untersuchung des Fragmentierungsverhaltens in Abhängigkeit der Kollisionsenergie ist auch als Oberflächen-induzierte-Dissoziation (engl.: surface-induced-dissociation, SID) bekannt.

Zur Aufnahme eines SID-Massenspektrums wurden massenselektiert Cluster auf eine HOPG-Probe gerichtet. Dabei war das Vorgehen ähnlich, wie in Abschnitt 2.6.1. Zunächst wurde ein komplettes Massenspektrum des Clusterstrahls aufgenommen und mit Hilfe des MCP-Detektors die zu fragmentierende Clustermasse ausgewählt. Dannach wurde der Ionenspiegel gedreht und der Clusterstrahl auf die Probe gerichtet. Abbildung 2.24 gibt einen Überblick über die Konfiguration der Apparatur.

Clusterionen, die zum Zeitpunkt $t = 0$ mit dem Flugzeitmassenspektrometer beschleunigt und mit dem gepulsten Ionenspiegel anschließend auf die Probe gerichtet wurden, konnten durch das Anlegen einer vorgegeben Spannung an der Probe (U_{Probe}) auf eine definierte Kollisionsenergie $E_{\text{koll}} = E_{\text{kin,Cluster}} - e \cdot U_{\text{Probe}}$ abgebremst werden.

Die an der Oberfläche gestreuten Clusterionen zerfielen dann in Abhängigkeit von E_{koll} zum

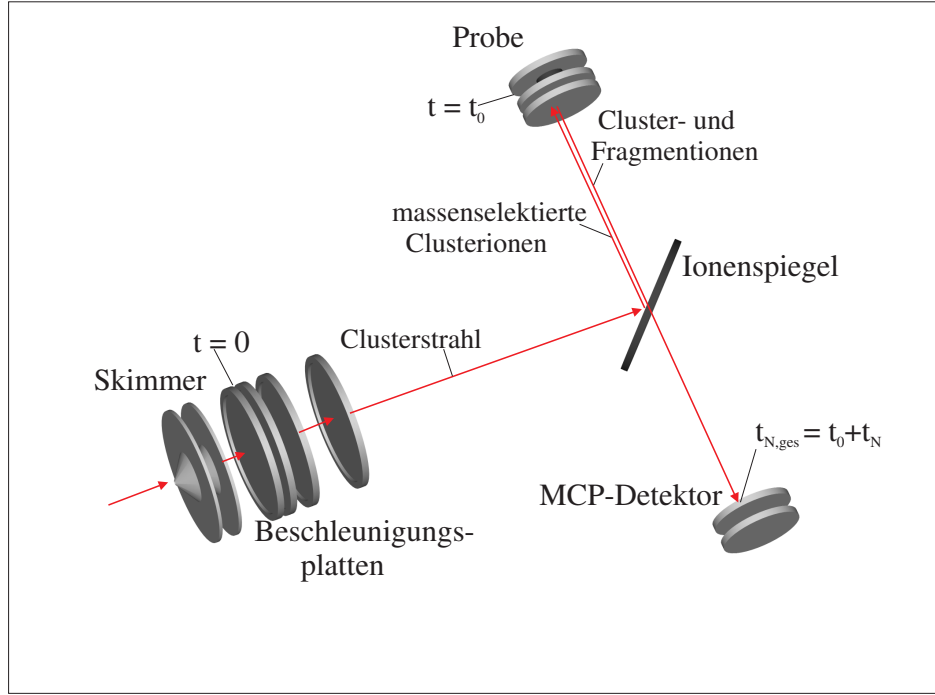


Abbildung 2.24: Konfiguration der Apparatur für die SID-Experimente und Trajektorien des Clusterstrahls, der massenselektierten Clusterionen und der Clusterfragmentationen.

Zeitpunkt t_0 in neutrale Fragmente und Fragmentionen oder blieben unversehrt. Die gebildeten Fragmentionen und die zurück gestreuten Mutterionen, erfuhren aufgrund des elektrischen Potenzialverlaufs zwischen Netz und Probe nun eine Beschleunigung weg von der Probenoberfläche hin zum MCP-Detektor. Dort konnten sie dann zum Zeitpunkt $t_{N, \text{ges}}$ als Stromsignal gemessen werden, wobei $t_{N, \text{ges}}$ die gesamte Flugzeit eines Clusterions mit N Atomen bis zum Erreichen des MCP-Detektors ist.

Auch Ionen deren kinetische Energie nicht ausreichte das elektrische Feld bis hin zur Probe zu durchqueren ($U_{\text{Probe}} > E_{\text{kin, Cluster}}/e$) wurden zum MCP-Detektor zurück beschleunigt. Diese reflektierten Ionen führten dort zu einem sogenannten Mutterionensignal, das unter anderem für die kinetische Modellierung des Fragmentationsvorgangs verwendet wurde.

Die gesamte Flugzeit $t_{N, \text{ges}}$ für die am Detektor ankommenden Ionen setzt sich aus zwei Anteilen zusammen, zum einem aus der Zeit t_0 , die für alle Fragmentionen und die Mutterionen konstant bleibt und zum anderen aus der Zeit t_N , die von der Masse $M_N = N \cdot m$ der zum Detektor beschleunigten Ionen und der Spannung U_{Probe} abhängt.

$$t_{N, \text{ges}} = t_0 + t_N \quad (2.21)$$

Der Zusammenhang zwischen t_N und der Masse $M_N = N \cdot m$ des Clusterfragments in Abhängigkeit von U_{Probe} ist über die folgende Gleichung gegeben:

$$E_{\text{Koll}} = \frac{1}{2} M_N v^2 \approx \frac{1}{2} M_N \left(\frac{L}{t_N} \right)^2 = \text{konst.} \quad (2.22)$$

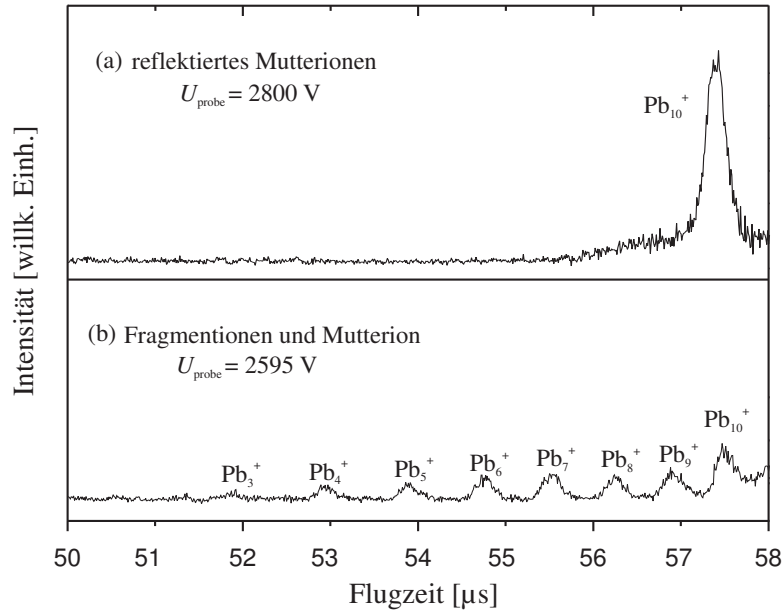


Abbildung 2.25: Zwei aufgenommene SID-Massenspektren von Pb_{10}^{+} -Clusterionen. Die Beschleunigungsspannungen der TOF-Netze betrugen 2680 V und 2400 V.

(a) Mutterionensignal, das durch Reflektion der Pb_{10}^{+} -Clusterionen vor einer Graphitoberfläche zustande kam ($U_{\text{Probe}} = 2800 \text{ V}$).

(b) Mutterionensignal und Clusterfragmente, die durch Kollision mit der Graphitoberfläche entstanden ($U_{\text{Probe}} = 2595 \text{ V}$).

Hierbei ist L der Abstand zwischen Probenoberflächen und MCP-Detektor. Deswegen ist die Flugzeit t_N für Ionen, die nur aus einer Atomsorte bestehen, proportional zur Wurzel der Atomzahl N .

$$t_N = \sqrt{N} \quad (2.23)$$

Die Flugzeitendifferenz $\Delta t_{N,M}$ für ein Fragment N und ein um M Atome kleineres Fragment ist somit proportional zu:

$$\Delta t_{N,M} \propto \sqrt{N} - \sqrt{N-M} \quad (2.24)$$

und das Verhältnis zweier Flugzeitdifferenzen ist gegeben durch:

$$\frac{\Delta t_{N,M}}{\Delta t_{N,K}} = \frac{\sqrt{N} - \sqrt{N-M}}{\sqrt{N} - \sqrt{N-K}} \quad (2.25)$$

Mit dieser Formel konnte den Signale einzelner Fragmentionen für eine vorgegebene Spannung U_{Probe} einer bestimmten Clustergröße zugeordnet werden.

Ähnlich, wie bei den Flugzeitmassenspektren aus Kapitel 2.4.1, gilt dabei, dass leichtere Ionen den Detektor früher erreichen als schwerere. Nach Gleichung (2.22) ist mit zunehmender Beschleunigungsspannung eine kleinere Flugzeit zu erwarten, sodass Fragmentionen gleicher Massen bei größeren Beschleunigungsspannungen den Detektor zu früheren Zeiten erreichen.

In Abbildung 2.25 sind zwei Massenspektren dargestellt, die mit der in Abbildung 2.24 dargestellten Konfiguration der Apparatur aufgenommen wurden. Die auf eine Graphitprobe gerichteten, massenselektierten Pb_{10}^+ -Ionen besaßen aufgrund der Beschleunigungsspannungen der TOF-Netze von 2680 V und 2400 V eine mittlere kinetische Energie von $E_{\text{kin,Cluster}} = 2540$ eV. Das obere Spektrum zeigt Pb_{10}^+ -Ionen, die durch eine Spannung von 2800 V an der Graphitprobenoberfläche zum MCP-Detektor reflektiert wurden. Die Ionen konnten die Oberfläche nicht erreichen, und es handelt sich ausschließlich um das Mutterionensignal.

Bei dem unteren Spektrum sind die Pb_{10}^+ -Ionen mit der Probenoberfläche teilweise kollidiert und reflektiert. Die Probenspannung betrug 2595 V. In dem Kollisionsenergiebereich konnten sowohl intakte Pb_{10}^+ -Ionen als auch Fragmentionen von Pb_{10}^+ mit drei bis neun Atomen nachgewiesen werden.

Durch Variation der Spannung U_{Probe} wurden verschiedene Sätze an Massenspektren über einen weiten Kollisionsenergiebereich aufgenommen. Dieses erlaubte das Studium des Fragmentationsverhalten von z.B. Sn_N^+ , Pb_N^+ und Sn_NPb_M^+ -Clustern. Die Ergebnisse werden in den Abschnitten 3.3 und 3.1.1 vorgestellt und diskutiert.

2.7 Die elektronische Verschaltung und Übersicht über die Pulsfolgen

Nachdem der Aufbau der verschiedenen Komponenten der Molekularstrahlapparatur zuvor ausführlich erklärt wurden, wird im folgenden Abschnitt gezeigt, wie die verschiedenen Bauteile der Apparatur miteinander verschaltet waren und angesteuert wurden. Die Abbildung 2.26 zeigt einen schematischen Schaltplan der Apparatur.

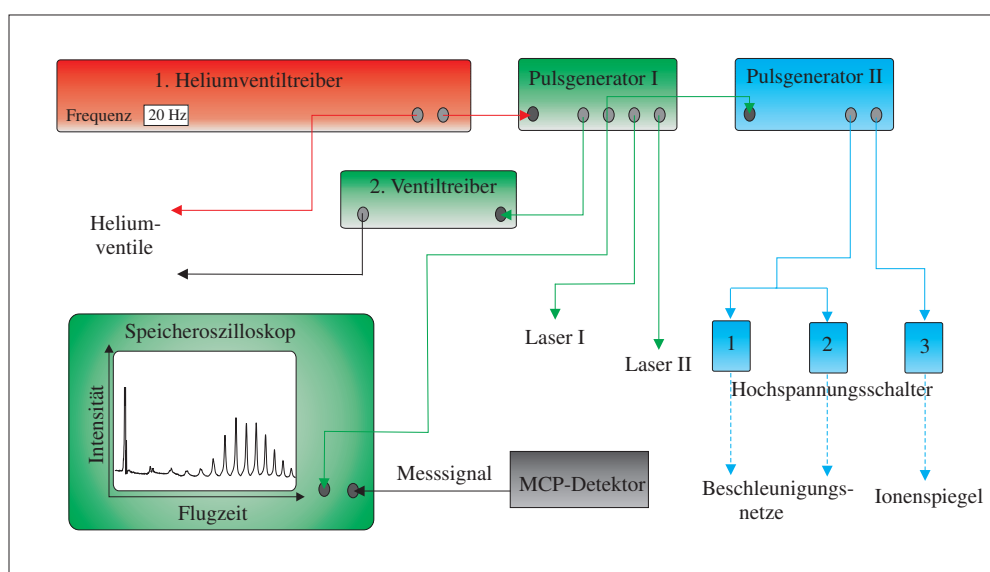


Abbildung 2.26: Die elektronische Verschaltung der einzelnen Komponenten. Ein Heliumventiltreiber startet den Arbeitszyklus. Der Pulsgenerator I kontrollierte das zweite Heliumventil, die beiden Laser und gab ein Triggersignal an das Speicheroszilloskop und den Pulsgenerator II weiter. Dieser erzeugte die Burstpulse für die TOF-Netze und den Ionenspiegel.

Der Treiber für das 1. Heliumventil diente dazu jeden Arbeitszyklus der aufgebauten Maschine zu starten und legte außerdem die Wiederholungsrate für die Clustererzeugung, von typischerweise 10 Hz bis 40 Hz fest.

Das generierte Muttersignal wurde als Triggersignal an den Pulsgenerator I (PG I) weitergegeben, der vier voneinander unabhängige Pulse erzeugen konnte. Er steuerte das zweite Heliumventil über einen in der elektronischen Werkstatt selbstgebauten Controller und die beiden Verdampfungslaser. Über den vierten Kanal erhielt ein zweiter Pulsgenerator II einen Startpuls und das Speicheroszilloskop das Triggersignal zur Aufnahme eines Massenspektrums.

Der Generator II (PG II) wurde zur Steuerung und Synchronisierung des Massenspektrometers und des Ionenspiegels bei der Massenselektion benutzt. Er hatte zwei Ausgänge, welche jedoch im Gegensatz zu den Kanälen des ersten Pulsgenerators I bei Bedarf auch Burstpulse

erzeugen konnte, um z.B. hohe Clusterintensitäten für die Probenpräparation zu gewährleisten.

Über den ersten Kanal des PG II wurden die Hochspannungsschalter der Beschleunigungsnetze betätigt, während der zweite Kanal den Hochspannungsschalter für den Ionenspiegel steuerte. Bei Einsatz der Abbremsseinheit wurde ein weiterer Pulsgenerator mit Burstoption zur Synchronisation benötigt.

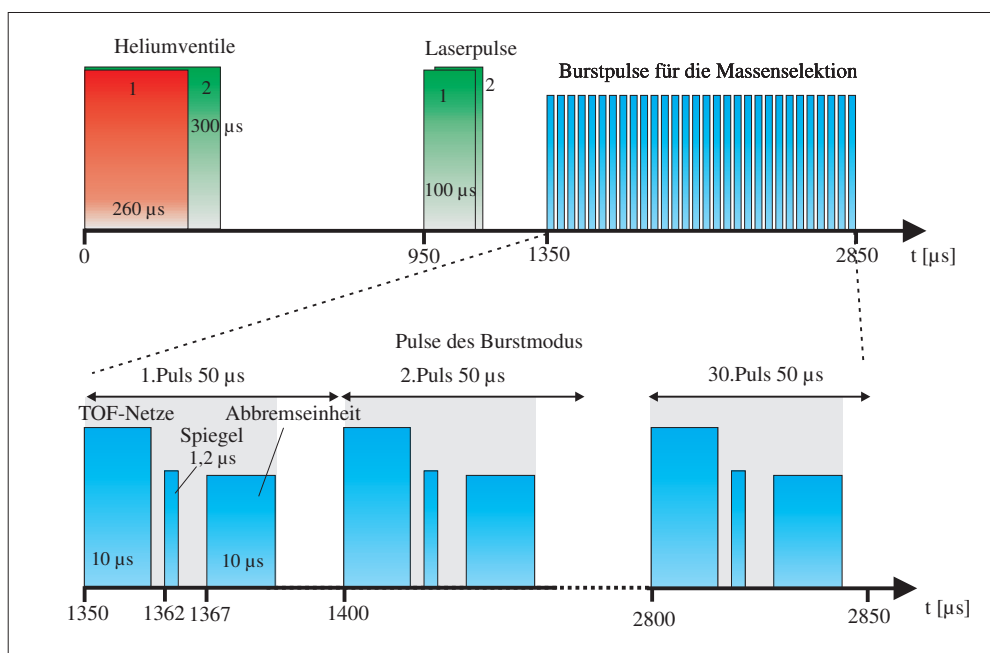


Abbildung 2.27: Typische Pulsfolge für die Synthese und Massenselektion von Bimetallclustern. Der Arbeitszyklus startete mit den Helimpulsen und den Laserpulsen für die Clustergeneration, darauf folgte eine Folge aus z.B. 30 Pulsen für die Massenselektion. Jeder Folgepuls beinhaltet ein Signal für das Massenspektrometer, den Spiegel und bei Bedarf auch für die Abbremsseinheit.

In Abbildung 2.27 ist die Pulsfolge eines typischen Arbeitszykluses, bestehend aus den Signalen für die Clustersynthese und einer Folge an Signalen für die Massenselektion dargestellt. Die Clustersynthese begann mit der gleichzeitigen Öffnung der beiden Heliumventile, hierbei wurde eines für 260 μs geöffnet, das andere für 300 μs . Durch die Benutzung zweier Ventiltreiber wurde gewährleistet, dass die Ventile für unterschiedlich lange Zeiten geöffnet werden konnten.

Nach ca. 950 μs , wenn der Heliumdruck in den Reaktionszonen etwa das Maximum erreicht hatte, wurden die Verdampfungslaser gestartet, je nach zu verdampfenden Materialien mit leicht variierenden Startzeitpunkten und Laserintensitäten.

Das Flugzeitmassenspektrometer und der Ionenspiegel wurden mit einer Folge von z.B. 30 Pulsen betrieben. Nach ca. 1350 μs wurde, sobald der Molekularstrahl die erste Beschleunigungszone I des Fluzeitmassenspektrometer erreicht hatte, der erste Hochspannungspuls an

die Beschleunigungsnetze geschaltet.

Die einzelnen Folgepulse sind dabei $10\ \mu s$ lang. Die Periode zwischen zwei Pulsen betrug typischerweise $50\ \mu s$. In diesem Zeitraum konnte sich die erste Beschleunigungszone des TOF-MS wieder mit Clusterionen füllen.

Die durch die TOF-Platten beschleunigten Cluster flogen innerhalb von einigen zehn μs zum Spiegel. Kurz bevor die Cluster in die Reflektionszone eintauchten wurde die Hochspannung für z.B. $1,2\ \mu s$ lang angeschaltet. Es folgen dann jeweils nach $50\ \mu s$ weitere 29 Pulse für die Flugzeitmassenspektrometerplatten und den Spiegel.

Wenn die gepulste Abbremsseinheit zum Einsatz kam, wurde sie nach ca. $1367\ \mu s$ das erste mal für $10\ \mu s$ angeschaltet und dann ebenfalls im Burstmodus betrieben.

Der Arbeitszyklus der Clusterapparatur ist nach dem letzten Puls des Burstmodus, also nach etwa $2827\ \mu s$ beendet. Bei einer Frequenz von 25 Hz dauert es somit $37173\ \mu s$ bis zum nächsten Einschalten der Heliumventile.

2.8 Das Rastertunnelmikroskop

Das Schicksal von Clustern auf einer Festkörperoberfläche ist nicht nur von den verschiedenen Oberflächen-Cluster-Wechselwirkungen während der Deposition bestimmt, sondern auch durch die nach dem Landen folgenden Prozesse, wie z.B. der Oberflächendiffusion oder der Aggregation der Cluster zu neuen Strukturen.

Da die Oberflächenmorphologie und der Verbleib der neutralen Clusterfragmente (nach einer kollisionsenergieabhängigen Clusterfragmentanalyse während des Deponierungsprozesses) völlig unbekannt ist, werden weitere Sonden zur Untersuchung der bei der Deposition stattfindenden Prozesse benötigt.

Aus diesem Grund wurde in der Arbeitsgruppe ein zweites Ultrahochvakuumsystem aufgebaut, welches unter anderem ein Rastertunnelmikroskop beinhaltet. Dieses Instrument ist besonders gut geeignet, um nur wenige Atome große Strukturen abzubilden, und somit die Festkörperoberfläche nach dem Aufbringen der Cluster zu untersuchen [105–107].

Das zusätzliche Vakuumsystem besteht aus drei durch Ventile abgetrennte Kammern, in denen Drücke kleiner $1 \cdot 10^{-9}$ mbar realisiert wurden und einem Proben-Transfer-System, das es erlaubt Proben mit Hilfe der transportablen Vakuumkammer (vgl. Abschn.2.2) zwischen diesen Vakuumsystem und der Präparationskammer auszutauschen, ohne dass die Vakuumbedingungen für die Probe gebrochen werden.

Für zukünftige Experimente mit unterschiedlichen Oberflächen wurde neben dem Rastertunnelmikroskop in einer zweiten Kammer eine Spaltvorrichtung zur Erzeugung von z.B. frischen NaCl- oder KCl-Oberflächen installiert. Eine Dritte Kammer, die u.a. die Untersuchung der katalytischen Aktivität mit Clustern beschichteter Proben ermöglichen soll, beherbergt einen selbstgebauten programmierbaren Bornitridheizer, eine Gasdosiereinheit und ein Quadrupolmassenspektrometer zur Messung von Thermodesorptionsspektren. Zusätzlich ist diese Kammer mit einer Argon-Sputterkanone sowie einem Knudsenofen zur Präparation weiterer Oberflächen ausgestattet.

In dem folgenden Abschnitt wird der Aufbau und das Meßprinzip des verwendeten Rastertunnelmikroskops vorgestellt. Anschließend werden die wichtigsten Eigenschaften der für die Oberflächendissoziation benutzten Graphitoberflächen dargestellt.

2.8.1 Prinzip und Aufbau des Rastertunnelmikroskops

Die Rastertunnelmikroskopie verwendet den quantenmechanischen Tunneleffekt, um Oberflächenmorphologien zu studieren [108]. Es wird dabei ausgenutzt, dass Teilchen mit sehr kleinen Massen, wie etwa Elektronen, mit einer meßbaren Wahrscheinlichkeit durch eine Potenzialbarriere V_B , die größer als ihre kinetische Energie E_{kin} ist, hindurchtunneln können. Dieser sogenannte Tunnelstrom I nimmt gemäß Gleichung (2.26) exponentiell mit dem Quadrat der Energiedifferenz $V_B - E_{\text{kin}}$ und der Breite d_z der Barriere ab.

$$I \propto \exp \left(\frac{-4 \cdot m_{\text{Elektron}} \cdot d_z (V_B - E_{\text{kin}})^2}{\hbar^2} \right) \quad (2.26)$$

Dabei ist m_{Elektron} die Masse eines Elektrons. Durch Annähern einer metallischen, sehr feinen Spitze, in der Regel Wolfram oder Platin/Iridium, an eine metallische Oberfläche, wird der Abstand d_z solange verringert bis dieser nur noch einige Bruchteile eines Nanometers beträgt und ein Tunnelstrom gemessen werden kann.

Die Bedeutung der Energiedifferenz wird für das Elektronengasmodell besonders transparent. Findet die Annäherung nämlich im Vakuum statt, ist die Potenzialbarriere V_B gerade durch die Energiedifferenz zwischen der Tiefe des Potenzialtopfes und dem Vakuumniveau gegeben, so dass für Elektronen aus der Metalloberfläche in Zuständen am Fermi-niveau die Differenz $V_B - E_{\text{kin}}$ gleich der Austrittsarbeit Φ ist [109].

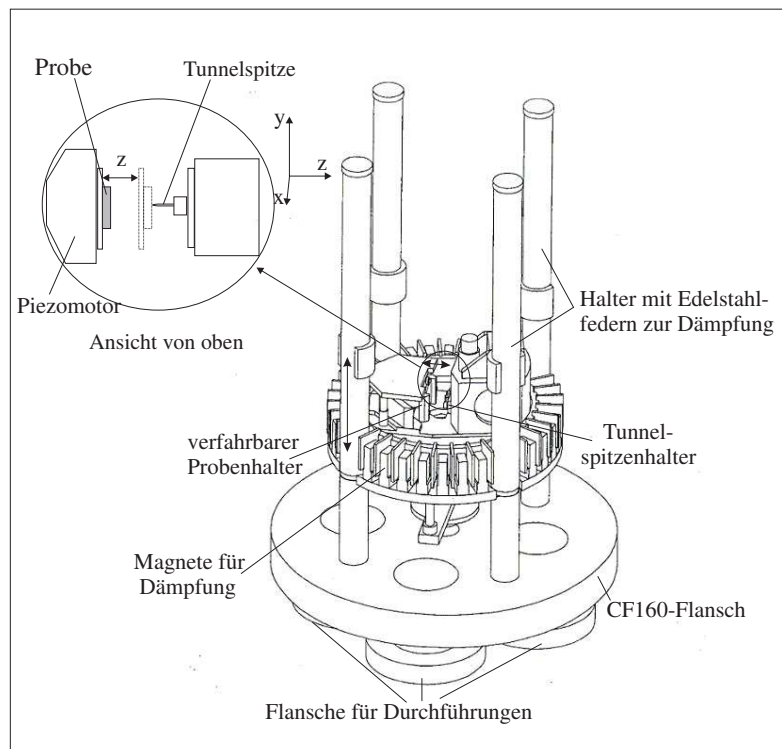


Abbildung 2.28: Darstellung des benutzten Rastertunnelmikroskops. Bei dem Instrument handelt es sich um ein kommerzielles System der Firma Omicron. Der Probenhalter kann mit Hilfe von Piezokristallen zur Messung des Tunnelstroms horizontal auf die Spitze zubewegt werden. Außerdem übernimmt er auch die Auslenkung in x- und y-Richtung der Probe. Zur Schwingungsdämpfung wird der komplette Probenhalter über eine Vakuumdurchführung in eine Wirbelstromdämpfung heruntengelassen [110].

Wird die Sondenspitze auf eine positive oder negative elektrische Spannung gelegt, also die Energiedifferenz spannungsabhängig variiert, kann der Tunnelstrom verändert und sein Vorzeichen bestimmt werden [109].

Wird die Spitze systematisch über die Probe bewegt (gerastert), kann durch Messung des Tunnelstroms, ein Abbild der Oberfläche erzeugt werden. Dazu wird die von der Abstandsänderung abhängige Änderung des Tunnelstroms positionsabhängig aufgenommen und dreidimensional dargestellt. In der Regel geben die x- und y-Achse die Position der Spitze auf der Probe wieder, während auf der z-Achse der gemessene Strom aufgetragen wird.

Da Ströme mit sehr großer Genauigkeit gemessen werden können, ist prinzipiell eine atomare Auflösung mit dieser Methode erreichbar.

Das für die Experimente verwendete Rastertunnelmikroskop, das sich auf einem CF-160-Flansch befand, ist in Abbildung 2.28 dargestellt. Die Probe wurde zur Aufnahme eines Tunnelstrombildes in einen mittels Piezokristallmotoren verfahrbaren Probenhalter eingespannt. Dieser übernahm außerdem die Auslenkung der Probe in x- und y-Richtung. Gegenüber vom Probenhalter wurde eine Tunnelspitze aus Wolfram eingebaut, die nach dem Einbau eine feste Position einnahm. Die gesamte Meßeinheit war auf einem über eine Vakuumdurchführung senkrecht verschiebbaren Tisch aufgebaut. Hiermit konnten die zur Dämpfung von mechanischen Schwingungen genutzten Edelstahlfedern im Ruhezustand des Mikroskops geschont werden. Im Meßmodus befand sich der Tisch in einer Position, in der die am Tisch befindlichen Kupferrillen und die dazwischen liegenden Wirbelstrommagnete zusätzlich vor mechanischen Störungen schützten. Die Steuerung der Meßelektronik und die Aufnahme der Spektren erfolgte außerhalb des Vakuumsystems über eine Linux-Workstation. Die dafür notwendigen elektrischen Anschlüsse befanden sich an kleinen Flanschen unterhalb der Einheit.

2.8.2 HOPG als Probensubstrat

Für die durchgeführten Experimente der Oberflächendissoziation wurde hochorientierter pyrolytischer Graphit verwendet. Dieses Probensubstrat ist aufgrund seiner Struktur und seiner einfachen Präparation besonders gut für eine rastertunnelmikroskopische Untersuchung von deponierten oder implantierten Clustern geeignet.

Bei Graphit handelt es sich um eine monotrope Modifikation des Kohlenstoffs, die eine Schichtstruktur ausbildet. Diese ist in Abbildung 2.29 dargestellt. Die Kohlenstoffatome innerhalb der Schichten bilden planar verknüpfte hexagonale Ringe aus. Der Bindungsabstand zwischen zwei Kohlenstoffatomen beträgt $1,42 \text{ \AA}$. Zwischen den Schichten bestehen nur schwache van-der-Waals Wechselwirkungen, so dass der Schicht-zu-Schicht-Abstand $3,35 \text{ \AA}$ beträgt [111]. Die schwachen Wechselwirkungen zwischen den Schichten sind der Grund für die einfache Präparation von frischen Graphitproben. Um Oberflächen mit großen Graphitterassen zu erzeugen, werden die oberen Schichten einer Probe einfach mit einem Stück Tesafilm entfernt.

Aufeinanderfolgende Schichten sind so gegeneinander versetzt, dass sich nur unter jedem zweiten Kohlenstoffatom ein Kohlenstoffatom der nächsten Schicht befindet (hexagonale ABA-Struktur). Die Kohlenstoffatome, die in der nächsten Schicht einen Nachbarn haben, werden als α -Atome bezeichnet, die ohne Nachbarn als β -Atome.

Wird die Basalfläche (0001-Fläche) von Graphit, das ist die Fläche, die parallel zu den Schichten des Graphits verläuft, mit einem Rastertunnelmikroskop abgebildet, so erscheint in der Regel nur jedes zweite Kohlenstoffatom [112]. Theoretische Untersuchungen [113] zeigten,

dass die lokale Zustandsdichte der Elektronen am Ort der β -Atome größer ist als an der α -Kohlenstoffatomposition.

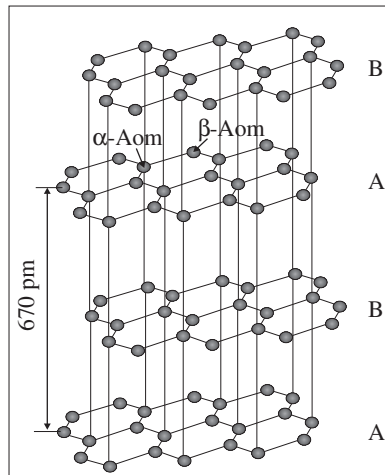


Abbildung 2.29: Schichtstruktur von hexagonalen Graphit nach [111].

Aus diesem Grund kann die in Abbildung 2.30 gezeigte Rastertunnelmikroskopaufnahme eines $(5 \text{ nm})^2$ großen Ausschnitts einer Graphitoberfläche in atomarer Auflösung gedeutet werden - als alleinige Abbildung der β -Atome. Zur Verdeutlichung der Lage der β -Atome ist in 2.30.a ein Sechseck eingezeichnet, dass die Mittelpunkte der Kohlenstoffatome verbindet. Die Abstände der Mittelpunkte wurden zur Kalibration des Mikroskops verwendet.

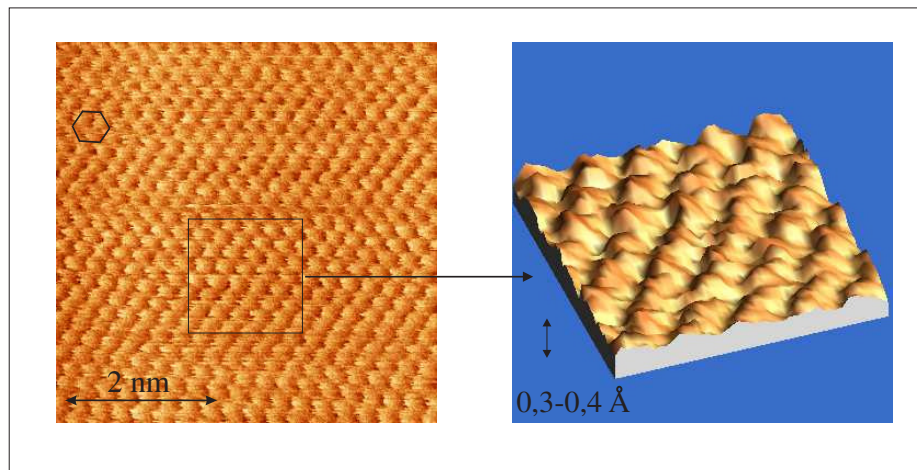


Abbildung 2.30: STM-Bilder einer HOPG-Probe mit atomarer Auflösung. (a) Der zwei-dimensional dargestellte Ausschnitt ist $(5 \text{ nm})^2$ groß. Die Regionen gleicher Farbstufe sind gleich hoch. Hellere Farben, wie weiß oder gelb bedeuten stärkere Erhebung. (b) drei-dimensionaler, vergrößerter Ausschnitt $((1,5 \text{ nm})^2)$ der HOPG-Fläche aus (a).

Das in Abbildung 2.30.a durch Farbkontraste dargestellte Oberflächenprofil des HOPGs lässt

sich auch, wie in 2.30.b geschehen dreidimensional darstellen. Diese Darstellungsweise vermittelt einen guten Eindruck vom räumlichen Aussehen der Oberfläche. Man erkennt deutlich, dass in Abbildung 2.30.a heller dargestellte Gebiete Erhebungen und somit die Lage der β -Atome kennzeichnen. Die dunkleren Gebiete können als Orte niedrigerer Elektronendichte interpretiert werden.

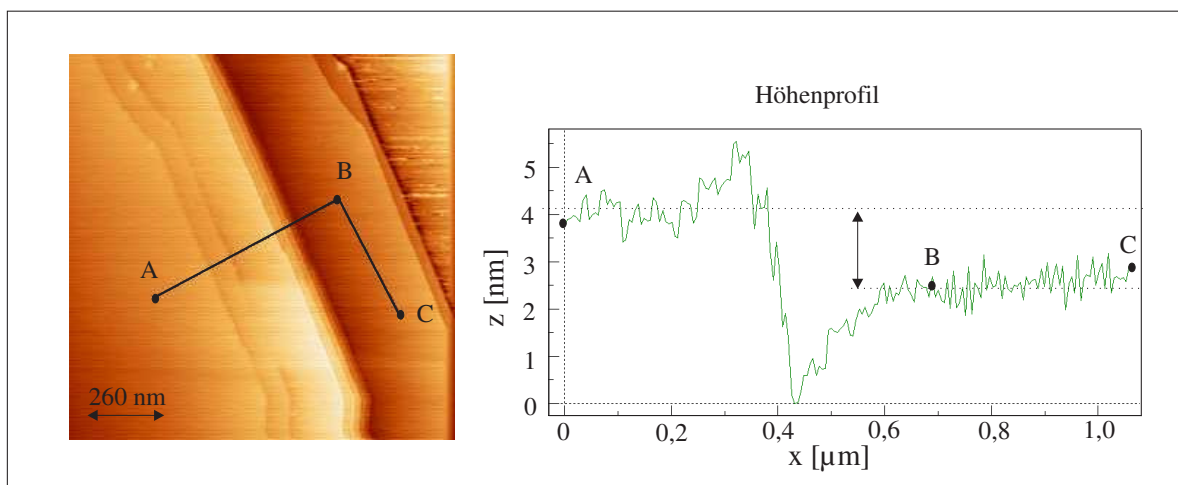


Abbildung 2.31: (a) Ausschnitt einer HOPG-Oberfläche ($(1,3 \mu\text{m})^2$) mit typischen Stufen. (b) Höhenprofil des HOPGs entlang der Strecke ABC. Die vermessene Stufe ist etwa 1,8 nm hoch.

In Abbildung 2.31 ist ein $(1,3 \mu\text{m})^2$ großer Ausschnitt der selben Probe dargestellt und sie zeigt eine für Graphit typische Stufe. Diese ist etwa 1,8 nm hoch, was etwa 6 Graphitschichten entspricht.

2.8.3 Rastertunnelmikroskopische Untersuchung von mit Zinnclustern präparierter HOPG-Oberflächen

In diesem Abschnitt werden rastertunnelmikroskopische Bilder von mit Zinnatomen und Zinnclustern präparierten Graphitproben vorgestellt und diskutiert. Die Zinnspezies wurden mit der aufgebauten Molekularstrahlapparatur deponiert bzw. implantiert. Damit soll die Leistungsfähigkeit der Apparatur bezüglich der Clusterdeposition demonstriert werden. Zur Aufnahme der Bilder wurden die Proben unmittelbar nach der Behandlung über das installierte Proben-Transfer-System zum Mikroskop transportiert und bei Raumtemperatur untersucht.

In Abbildung 2.32.a ist ein $390,7 \text{ nm}^2 \cdot 395,4 \text{ nm}^2$ großer Ausschnitt aus einer 25 mm^2 großen Graphitoberfläche dargestellt, die für eine halbe Stunde mit einem Zinnatomionenstrom von durchschnittlich 3 bis $4 \cdot 10^{-11} \text{ A}$ präpariert wurde. Die in Abbildung 2.32.b gezeigte

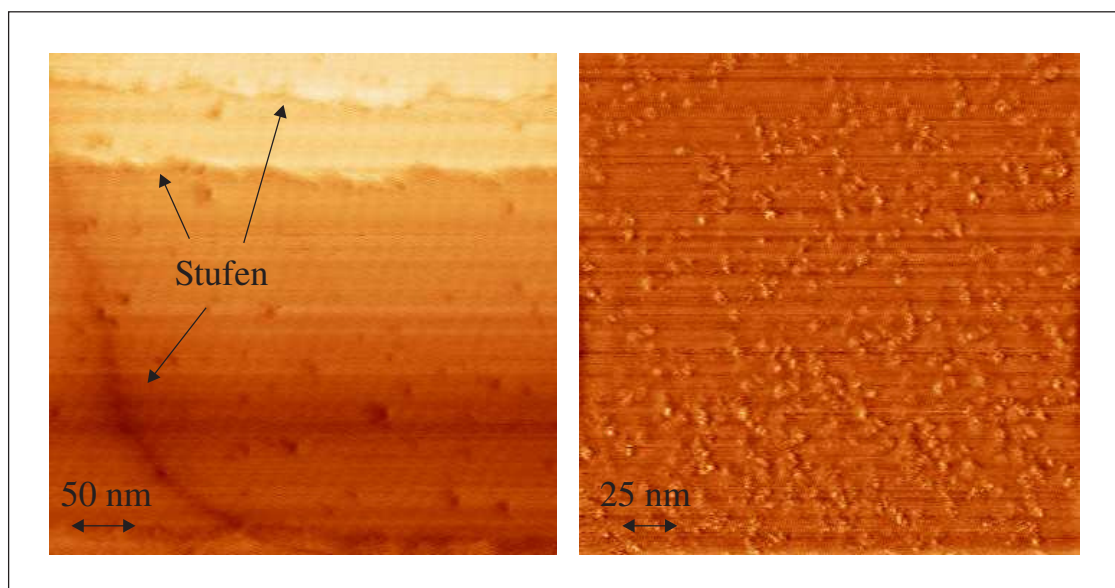


Abbildung 2.32: Darstellung zweier Rastertunnelmikroskopiebilder von mit ionisierten Zinnatomen beschichteten HOPG-Oberflächen. (a) Die Probengröße betrug $390,7 \text{ nm} \cdot 395,4 \text{ nm}$. Aus dem Ionenstrom von $(3,0\text{-}4,0) \cdot 10^{-11} \text{ A}$ für eine halbe Stunde Aufdampfzeit resultierte ein Bedeckungsgrad von $(2,7 \pm 0,7) \cdot 10^{-5} \text{ ML}$. (b) Die Probengröße beträgt $227,1 \text{ nm}^2$. Aus dem Ionenstrom von $3,0 \text{ bis } 4,0 \cdot 10^{-11} \text{ A}$ und der Behandlungszeit von einer Stunde ergab sich ein Bedeckungsgrad von $(6,0 \pm 1,5) \cdot 10^{-4} \text{ ML}$.

Graphitoberfläche wurde für eine Stunde mit einem um den Faktor 10 höheren Atomionenstrom von $3 \text{ bis } 4 \cdot 10^{-10} \text{ A}$ behandelt. Die Einschlagsenergien der Zinnatome betrugen jeweils $(2400 \pm 150) \text{ eV}$. Die bei der Messung der STM-Bilder an die Proben angelegte Spannung betrug $0,1 \text{ V}$. Der Tunnelstrom wurde auf ca. 1 nA eingestellt.

Der größere Ausschnitt (a) zeigt im oberen Teil und auf der linken Seite des Bildes drei typische Graphitstufen. Sie waren etwa $0,7 \text{ nm}$ hoch, was einer Höhe von zwei Graphitschichten entspricht. Die vertikal durch das Bild verlaufenden Linien sind keine Stufen, sondern wurden durch das Rastertunnelmikroskop bei der Messung hervorgerufen. Zusätzlich zu den drei Stufen konnten aber auf der dargestellten Oberfläche ca. 70 Erhebungen mit etwa $5 \text{ bis } 10 \text{ nm}$ Durchmesser und $1 \text{ bis } 3 \text{ nm}$ Höhe gefunden werden. Diese Gebilde sind auf die Implantation von Zinnatomen in die Graphitoberfläche zurückzuführen. Aufgrund der hohen Kollisionsenergien von $(2400 \pm 150) \text{ eV}$ kann davon ausgegangen werden, dass 100% der Zinnatome, die auf die Probenoberfläche trafen, implantiert wurden. Diese Annahme wird durch die hohe Formbeständigkeit der „Krater“ auf den Proben gestützt. Selbst nach mehrmaligen Abrastern wiesen sie keinerlei morphologische Veränderungen auf. Frühere Untersuchungen von Antimonclustern auf HOPG haben gezeigt, dass für nicht implantierte Cluster eine hohe Beweglichkeit auf der Oberfläche vorhanden ist, die zur Diffusion und Aggregation führt [57, 66]. Hinweise dafür gab es in diesem Fall nicht.

Weiterhin deckt sich der über die Strommessung bestimmte Bedeckungsgrad mit dem aus

der Anzahl an Erhebungen bezogen auf die Größe der Probe berechneten Wert. Aus der rastertunnelmikroskopischen Messung ergab sich ein Bedeckungsgrad von $(2,7 \pm 0,7) \cdot 10^{-5}$ Monolagen (ML), wobei eine Monolage als Zinnatom pro Oberflächenatom definiert wurde. Die Ionenstrommessung führte zu einem Ergebnis von 2,3 bis $3,1 \cdot 10^{-5}$ ML.

Für den kleineren Ausschnitt (b), der mit deutlich mehr Atomen bedampft wurde, resultiert ein höherer Bedeckungsgrad, der sich in einer größeren Anzahl an Erhebungen pro Fläche manifestierte. Es konnten in dem Ausschnitt in Abbildung 2.32.b etwa 500 ± 125 ebenfalls ca. 5 bis 10 nm große und etwa 1 bis 3 nm hohe Einschlagslöcher gezählt werden. Dieses entspricht einem Bedeckungsgrad von $(6 \pm 1,5) \cdot 10^4$ ML. Der am Elektrometer detektierte Strom sollte zu einer Bedeckung von etwa 4,6 bis $6,3 \cdot 10^4$ ML führen. Auch diese Ergebnisse stimmen gut überein, womit gezeigt wurde, dass man über die Messung des Ionenstroms zuverlässig den Bedeckungsgrad errechnen kann.

Bei zwei Graphitproben, die mit Zinnclustern behandelt wurden, konnten die Einschlagsorte

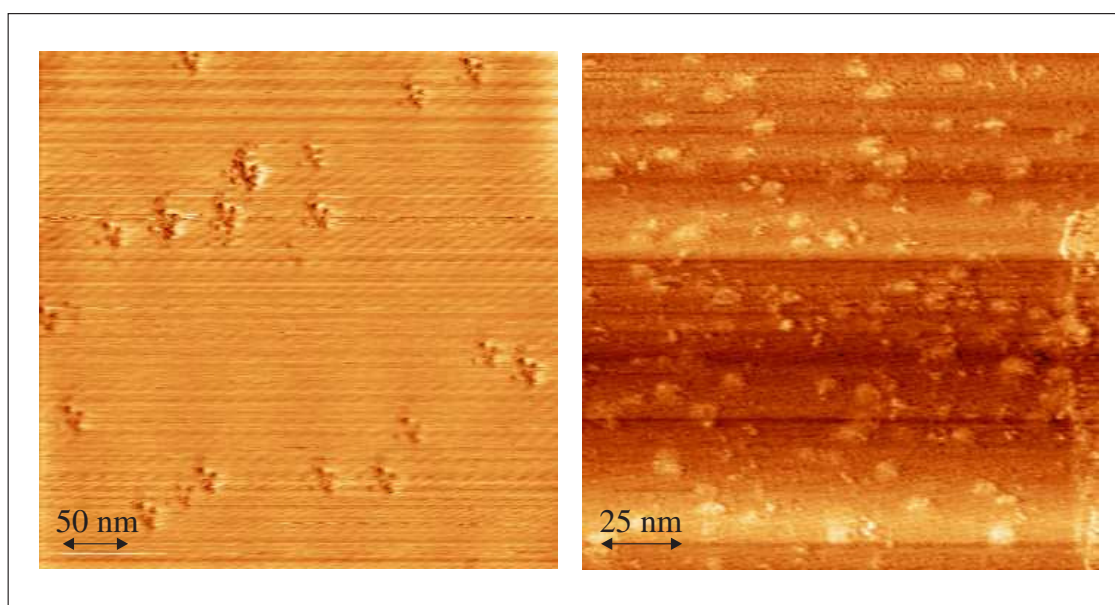


Abbildung 2.33: Darstellung zweier mit Zinnclustern präparierter HOPG-Oberflächen. (a) Die Probengröße betrug $(395 \text{ nm})^2$. Aus dem Ionenstrom von 2 bis $3 \cdot 10^{-11}$ A für eine Stunde Aufdampfzeit resultierte ein Bedeckungsgrad von $(3 \pm 1,5) \cdot 10^{-4}$ ML. (b) Die Probengröße betrug $(159 \text{ nm})^2$. Aus dem Ionenstrom von 3 bis $4 \cdot 10^{-10}$ A und der Behandlungszeit von einer Stunde ergab sich ein Bedeckungsgrad von 4 bis $5 \cdot 10^{-3}$ ML.

ebenfalls lokalisiert und mit der Anzahl der eintreffenden Ionen korreliert werden. In Abbildung 2.33 sind zwei Graphitproben gezeigt, die jeweils mit einer Verteilung an Zinnclustern mit bis zu 15 Atomen behandelt wurden. Die Deposition wurde wieder bei 2400 ± 150 eV durchgeführt, sodass es erneut zur vollständigen Implantation der Cluster kam. Die bei der Messung der STM-Bilder an die Proben angelegte Spannung betrug 0,1 V, der Tunnelstrom wurde auf ca. 0,8 nA eingestellt.

Die beiden dargestellten Proben unterschieden sich erneut nur im Bedeckungsgrad. Während die Graphitoberfläche aus Abbildung (a) mit $(3 \pm 1,5) \cdot 10^{-4}$ ML Clustern belegt war, wurde Probe (b) mit $(4 \pm 1) \cdot 10^{-3}$ ML Clustern versehen.

Die Erhebungen waren bei der Implantation von Clustern im Vergleich mit den Atomen deutlich größer. Die Durchmesser variierten zwischen 20 bis 25 nm. Die Höhe der Einschlagskrater war jedoch vergleichbar. Ob die Kratergröße mit der Atomzahl der Cluster korreliert, und es sich vielleicht um atomare Bruchstücke handelt, ist noch durch weitere Untersuchungen zu prüfen. Interessant sind die in Abbildung 2.33 beobachteten Feinstrukturen, die auf einzelne implantierte Clusteratome hindeuten. Die entsprechende Feinstruktur wurden in Abbildung 2.33.b nicht beobachtet, da während der Messung die Auflösung nicht ausreichend war. Ähnliche Morphologien fanden Bernhardt et al. [66] für implantierte Antimontetramere auf HOPG, wobei den einzelnen Erhebungen der Feinstruktur aufgrund einer pseudoatomaren Auflösung Antimonatome zugeordnet wurden.

Bei der Interpretation der STM-Bilder muss jedoch berücksichtigt werden, dass die enthaltene Bildinformation sehr komplex ist. Positionen an denen große Tunnelströme gemessen werden, können als Höhenunterschiede im Profil interpretiert werden, aber eine veränderte Elektronendichte am Messort kann auch einen anderen Ursprung haben. Z.B. die Anwesenheit von Fremdatomen, wie dem Zinn auf dem HOPG, kann zur Verzerrung des Höhenprofils führen. Dieses erschwert die Deutung der mit dem Rastertunnelmikroskop gemessenen Morphologien. Daher ist es schwierig weitergehende Informationen über das Schicksal der Clusterionen nach dem Aufprall auf die HOPG-Oberfläche zu gewinnen. Wegen der guten Übereinstimmung des aus dem Ionenstrom berechneten Bedeckungsgrades und der Anzahl der Einschlagsorte in den beobachteten Rastertunnelbildern, kann das Ultrahochvakuumssystem mit dem integrierten Rastertunnelkraftmikroskop jedoch zukünftig, die aus der SID-Massenspektrometrie erhaltenen Daten ergänzen. Die Variation der Kollisionsenergien ermöglicht zukünftig über die Rasterunneilmikroskopie die Bestimmung der Implantationsgrenzen für die einzelnen Clusterspezies. Um weitere Experimente durchzuführen ist allerdings der Aufbau einer Probenkühlung notwendig, um z.B. eine schnelle Diffusion oder Aggregation von Clustern zu verhindern.

3 Ergebnisse der SID-Massenspektrometrie und ihre physikalisch-chemische Bedeutung

Nachdem im ersten Teil dieser Arbeit der experimentelle Aufbau der Molekularstrahlapparatur im Vordergrund stand, wird nun die Analyse der aufgenommenen Fragmentationsmassenspektren in den Fokus gerückt. Die Deutung der aufgenommenen Spektren stellt eine große Herausforderung dar, weil der untersuchte Kollisionsenergiebereich unterschiedliche Möglichkeiten zur Entstehung der Clusterfragmente zulässt [5, 66, 104]. Dabei spielen verschiedene Fragmentierungsmechanismen die von den Cluster-Oberflächen-Wechselwirkungen abhängen eine wichtige Rolle [58, 66, 104]. Am Beispiel der Untersuchung von Pb_{10}^+ mit HOPG wird zuerst erläutert, wie man die Fragmentationenintensitäten quantitativ interpretieren kann. Darauf basierend werden weitere Blei-clusterdaten vorgestellt und diese mit Ergebnissen aus Experimenten mit Zinnclusterionen verglichen. Es werden wichtige Unterschiede im physikalisch-chemischen Verhalten der Clusterspezies beider Elemente herausgestellt und diskutiert.

3.1 Messung und Auswertung der SID-Massenspektren von Pb_{10}^+ mit HOPG

In diesem Abschnitt werden zuerst die unterschiedlichen Fragmentationsmöglichkeiten bei der Kollision eines Clusters mit einer Oberfläche diskutiert. Anschließend folgt eine ausführliche Datenanalyse für die Dissoziation von Pb_{10}^+ -Ionen über einen weiten Energiebereich, die Hinweise auf die vorliegenden Fragmentierungsmechanismen gibt. Mit Hilfe einer Auswertungsmethode die von Cooks und Mitarbeitern entwickelt wurde sowie der RRK-Theorie (Rice, Ramsberger und Kassel) [71, 114] wird die Kinetik des Clusterzerfalls nach dem Oberflächenstoß simuliert. Die erhaltenen Daten konnten nach Einbeziehung der Energiebreite des Clusterstrahls mit den gemessenen Daten quantitativ ausgewertet werden.

3.1.1 Die qualitative Beschreibung der Clusterfragmentation

In Kapitel 2.4.4 wurde erklärt, wie mit der aufgebauten Molekularstrahlapparatur die Aufnahme von Fragmentenmassenspektren kleiner Cluster gelang. Für den in Abbildung 3.1 dargestellten Datensatz wurden Pb_{10}^+ -Clusterionen mit einer vorgegebenen mittleren kinetischen Energie auf eine HOPG-Substratoberfläche gerichtet. Nach der Kollision der Cluster

mit der Oberfläche gebildete Clusterfragmente wurden in Richtung des MCP-Detektors beschleunigt, um dann Fragmentionen-Flugzeitmassenspektren zu erhalten.

Durch Kontrolle der mittleren Kollisionsenergien E_{Koll} der Cluster mit Hilfe der variablen Abbremsspannung U_{Probe} konnten Fragmentationsspektren bei verschiedenen Kollisionsenergien aufgenommen werden. Somit war eine systematische Untersuchung des Fragmentationsverhaltens der Pb_{10}^+ -Clusterionen möglich. Neben den einzelnen Flugzeitmassenspektren in Abbildung 3.1 ist die jeweilige mittlere Kollisionsenergie der Cluster angegeben.

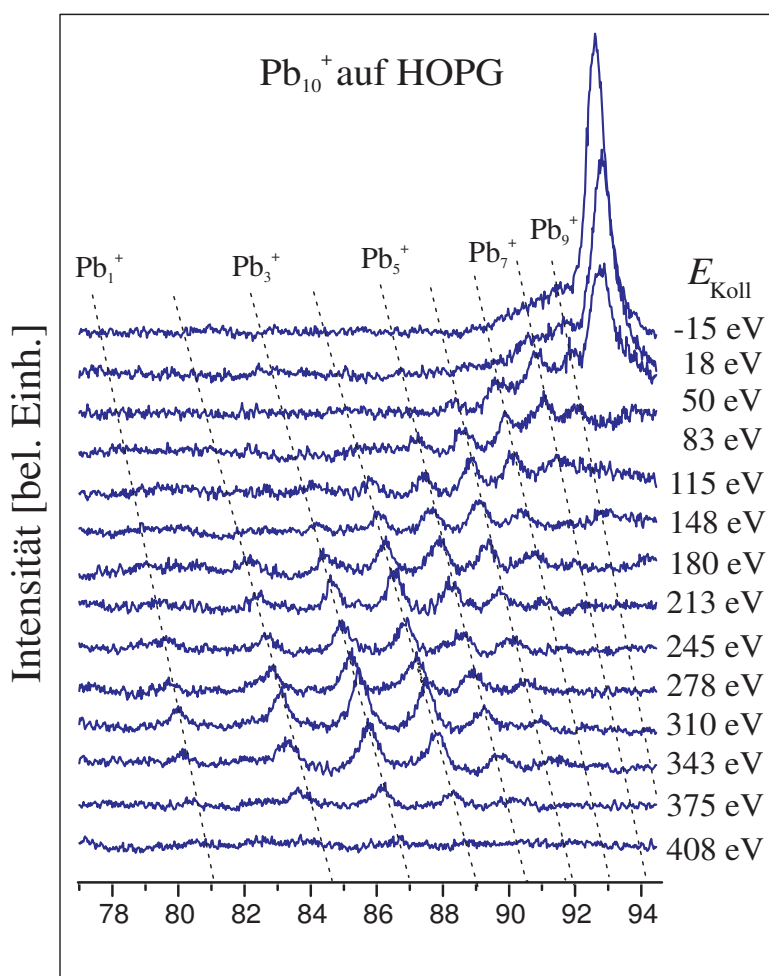
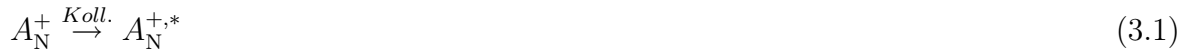


Abbildung 3.1: Fragmentationsspektren von Pb_{10}^+ -Clusterionen als Funktion der mittleren Kollisionsenergie bei der Streuung an einer HOPG-Oberfläche. Die Anzahl der gemittelten Spektren betrug für jede Energie 256.

Diese ergibt sich aus der Differenz zwischen der mittleren kinetischen Energie der Cluster und $e \cdot U_{\text{Probe}}$, wobei e die Elementarladung ist. Die TOF-Beschleunigungsspannungen waren $U_{\text{A}}=800$ V und $U_{\text{B}}=920$ V. Die Cluster hatten kinetische Energien im Bereich zwischen 800 eV und 920 eV, wobei die mittlere kinetische Energie gleich 860 eV war.

Die quantitative Interpretation der Intensitätsverläufe einzelner Fragmentationen aus Abbildung 3.1 ist schwierig, da hierfür die genauen Entstehungsmechanismen der Fragmente in Abhängigkeit der Kollisionsenergie bekannt sein müssen. Man kann sich zunächst vorstellen, dass die nach der Oberflächenkollision detektierten Clusterfragmentationen auf inelastische Stöße der Ionen mit der Festkörperoberfläche zurück zu führen sind. Durch diese Stöße wird ein Teil der kinetischen Energie der Ionen auf die inneren Freiheitsgrade der Oberfläche und der Clusteratome transferiert, was die Dissoziation einleiten kann [62–65]. Der Aufprall eines einzelnen Clusters auf die Oberfläche führt somit zunächst zu einer vibratorischen Anregung (*), welche mit der Kollisionsenergie zunimmt. Dieser Anregungsvorgang des Clusterions A_N^+ zur vibratorisch angeregten Spezies $A_N^{+,*}$ lässt sich durch die folgende Reaktionsgleichung darstellen.



Steigt die Anregungsenergie E^* über einen für die untersuchte Spezies typischen Schwellenwert E_0 , so wird nach einer von der Anregungsenergie abhängigen Zeit eine Dissoziation des Clusters stattfinden. Ist die transferierte Energiemenge unterhalb der Energieschwelle E_0 bleibt die Clusterstruktur unversehrt, und es kommt nur zu einer Erhöhung der inneren Temperatur des Clusters [38, 40, 115, 116]. Dieses Phänomen kann formal dadurch beschrieben werden, dass ein Clusterion zur Fragmentation einen Übergangszustand (\ddagger) durchlaufen muss [114]. Dieser Zustand soll durch eine spezielle geometrische Anordnung der Clusteratome charakterisiert sein, wobei die Energie E^* so auf die verschiedenen Freiheitsgrade des Clusters verteilt ist, dass es zur Dissoziation kommt. Hat ein Cluster diese Konfiguration einmal erreicht, zerfällt er und es gibt keine Möglichkeit mehr zurück zum ursprünglichen Cluster zu gelangen.

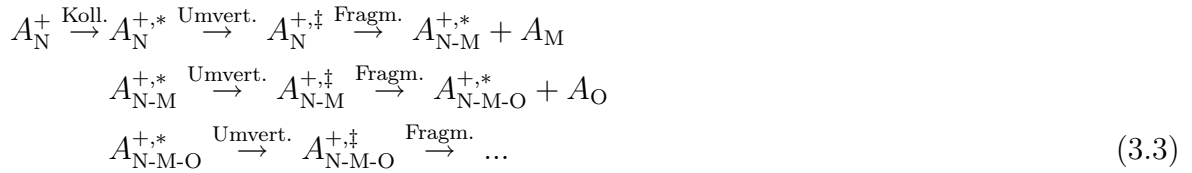


Die Zeit, die bis zur Dissoziation vergeht, hängt nun zum einen von der Höhe der Energieschwelle des Fragmentationskanals E_0 , der Anzahl der inneren Freiheitsgrade über die die Energie verteilt sein kann, aber auch von geometrischen Faktoren des Clusters ab. Diese Variablen bestimmen die Wahrscheinlichkeit, mit der bei einer gegebenen inneren Energie des Clusters der Übergangszustand gebildet wird [114]. Zwar ist es schwierig Aussagen über die Geometrien des Übergangszustandes der Pb_{10}^+ -Clusterionen ohne grundlegende quantenmechanische Studien zu machen, trotzdem lässt sich jedoch zeigen, dass bei kleinem Energieübertrag auf die inneren Freiheitsgrade eines Clusters (, also für E^* nur wenig größer E_0), zunächst der Dissoziationskanal mit der kleinsten Energieschwelle E_0 bevorzugt wird. D.h. die Realisierung des zugehörigen Übergangszustandes ist deutlich wahrscheinlicher als das Erreichen der Übergangszustände der Fragmentationskanäle mit größerem E_0 .

Die Anregung der Cluster durch den Oberflächenstoß kann sehr selektiv verlaufen, d.h. nur eine oder wenige Schwingungsmoden enthalten zunächst die Energie E^* . Wenn die Dissoziation des Clusters nur über einen ausgewählten Reaktionskanal verläuft, dessen zugehörige Mode nicht direkt angeregt wurde, dann muss eine Energieumverteilung vor der Dissoziation stattfinden. Die notwendige Lokalisierung der Energie in der Schwingungsmode, die

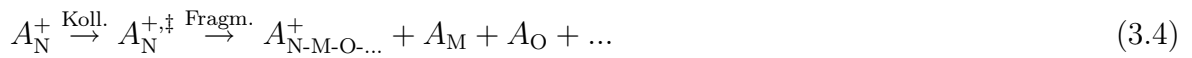
zur Dissoziation führt, wird vom Cluster durch Schwingungsenergie-Umverteilung realisiert. D.h. durch Anharmonizitäten in der Potenzialhyperfläche werden die verschiedenen Schwingungsmoden des Clusters gekoppelt und es kann Energie von einer Schwingungsmode in eine andere fließen. Bevor eine Fragmentierung stattfindet, erhöht der Cluster also seine innere Temperatur und zwar je nach Stoßbedingung auf einige 1000 K. Entsprechend einer theoretischen Studie ist dieser Effekt bei stark gebundenen Clustern besonders ausgeprägt. Dort ist die intramolekulare Schwingungsenergie-Umverteilung deutlich kürzer, als die mittlere Dissoziationszeit der Cluster. Dieser Mechanismus ist bei kleinen Anregungsenergien E^* zu erwarten [12].

Mit zunehmender Kollisionsenergie sind neben dem niederenergetischsten Fragmentationskanal auch weitere, höherenergetische Fragmentationswege erreichbar. In einem Übergangsbereich besteht für einen vibratorisch stark angeregten Cluster die Möglichkeit, sequentiell in mehreren unimolekularen Schritten zu dissoziieren. So bilden sich Fragmente, die schwächer angeregt sind.



Der Prozess wiederholt sich schrittweise solange, bis die innere Energie des verbleibenden Clusterfragments nicht mehr ausreicht um eine nächste Energieschwelle zu erreichen. Die innere Energie muss für jeden einzelnen Dissoziationsschritt neu umverteilt werden, bis die Schwingungsmode, die zur Dissoziation führt, jeweils stark genug angeregt wird [41, 117, 118]. Hieraus resultieren unterschiedliche Dissoziationszeiten für die einzelnen Schritte.

Im Grenzfall sehr großer Kollisionsenergien kann es durch den enormen Energietransfer direkt zur Anregung von Schwingungen kommen, die sofort zu einem Bindungsbruch führen. Bei diesem Zerschellen (engl.: shattering) von Clusterionen ist es sehr wahrscheinlich, dass eine Multifragmentierung wie in Gleichung 3.4 auftritt [41, 118–121].



Da für das Zerschellen der Cluster keine oder nur eine geringe Energieumverteilung notwendig ist, läuft die Multifragmentierung in der Regel auf einer kürzeren Zeitskala als die sequentielle Fragmentierung ab und findet deswegen unmittelbar in der Nähe der Oberfläche statt.

Formal können die Fragmentationsprozesse mit Hilfe der Theorie des Übergangszustandes (engl.: transition-state-theorie) beschrieben werden [114]. Hiernach ist die Geschwindigkeitskonstante k^* für die Bildung des Übergangszustandes, mit der Änderung der freien Enthalpie ΔG^\ddagger für die Bildung des Übergangszustandes verknüpft, sodass

$$k^* = \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{-\Delta G^\ddagger}{k_B T}\right) \tag{3.5}$$

gilt, wobei k_B die Boltzmannkonstante, h das Plancksche Wirkungsquantum und T die Temperatur des aktivierten Eduktes sind. Analog zur Thermodynamik kann die freie Enthalpie für die Bildung des Übergangszustandes auch als Summe

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger \quad (3.6)$$

geschrieben werden, wobei ΔH^\ddagger die Bildungsenthalpie und ΔS^\ddagger die Bildungsentropie des Übergangszustandes sind.

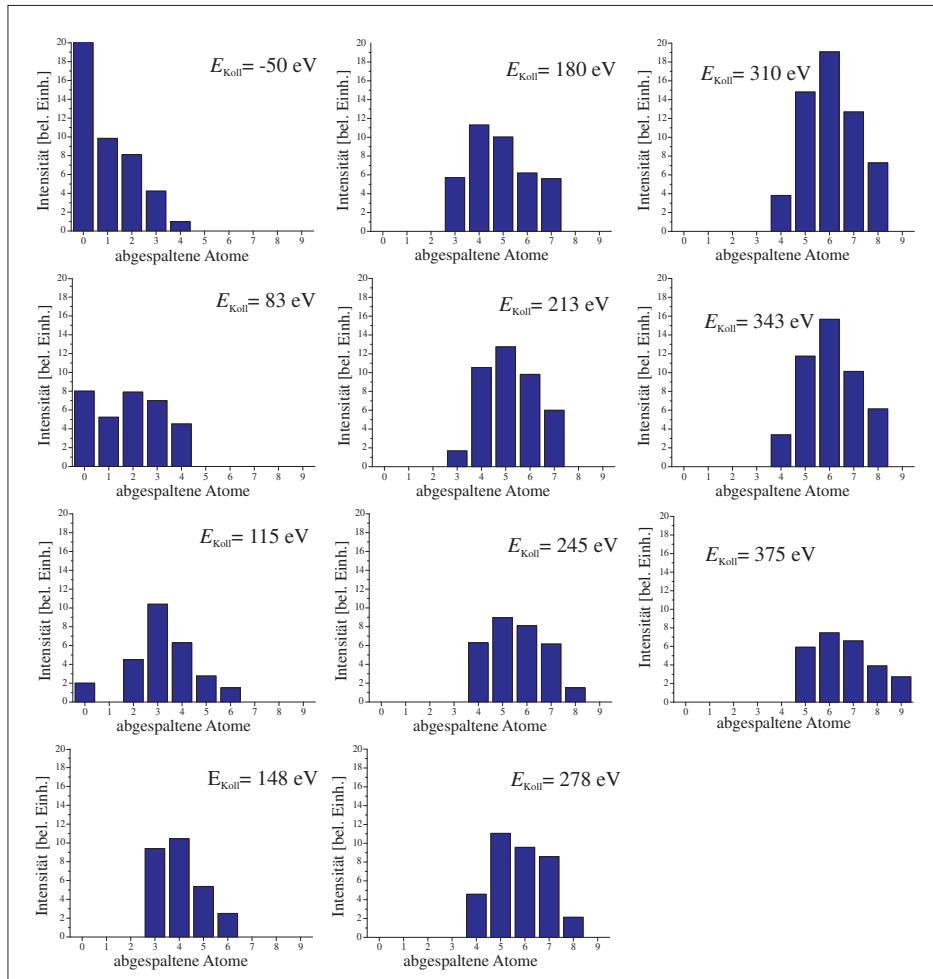


Abbildung 3.2: Histogramme für die Fragmentationsmassenspektren des Pb_{10}^+ für mittlere Kollisionsenergien E_{Koll} von -50 eV bis 375 eV

Damit wird deutlich, dass bei moderaten Temperaturen, also kleinen Kollisionsenergien, die Bildungsenthalpie, die Geschwindigkeitskonstante für den Zerfall maßgeblich beeinflusst. Vernachlässigt man die geringe Temperaturabhängigkeit von ΔH^\ddagger dann wird die Geschwindigkeitskonstante der Zerfallsreaktion durch eine Schwellenenergie E_0 bestimmt. Bei höheren

Temperaturen, also größeren Kollisionsenergien, hingegen, nimmt der Einfluß der Entropie zu und die Bildung eines Fragments kann über einen Kanal mit großem $T\Delta S^\ddagger$ erfolgen, d.h. bei größeren Kollisionsenergien sind weitere Fragmentationskanäle zugänglich und ein Wechsel im Reaktionsmechanismus ist möglich [41, 118, 122].

Erfolgt die Betrachtung der SID-Massenspektren unter Kenntnis der beschriebenen Zerfallsprozesse, fällt auf, dass mit zunehmender Kollisionsenergie eine kontinuierliche Verschiebung der mittleren Fragmentgröße von größeren zu kleineren Fragmenten stattfindet. Dieses Phänomen wird in Abbildung 3.2 anhand der Histogramme für die verschiedenen Kollisionsenergien E_{Koll} noch einmal verdeutlicht.

Um die Histogramme zu erstellen, wurden die durch Integration der Clusterionensignale erhaltenen Intensitäten gegen die Anzahl der abgespaltenen Atome aufgetragen. Es ist gut zu erkennen, wie sich die Clustergrößenverteilung mit zunehmender Kollisionsenergie in Richtung kleinerer Fragmente verschiebt. Da im untersuchten Kollisionsenergiebereich sukzessive alle möglichen Fragmentkationen auftreten, führt dieses zu der Annahme, dass die Bildung eines Fragmentes Pb_{10-N}^+ über ein angeregtes Ion Pb_{10-N+1}^+ verläuft, wobei bei jedem Reaktionsschritt ein einzelnes neutrales Bleiatom abgespalten wird. Die Intensitäten einzelner Fragmente wären somit auf eine sequentielle unimolekulare Fragmentierung des Pb_{10}^+ unter Abspaltung neutraler Atome zurückzuführen. Ein Mechanismuswechsel z.B. zu einer Multifragmentation ist anhand der Massenspektren zunächst nicht zu erkennen.

Eine ausführliche Analyse der experimentellen Daten, die in den nächsten Abschnitten vorgestellt wird, diente zur Prüfung der vorliegenden Zerfallsprozesse.

3.1.2 Interpretation der Gesamtionen- und Fragmentionenausbeute

Für ein tieferes Verständnis der Fragmentationsmassenspektren aus Abbildung 3.1, insbesondere für die Bestätigung der sequentiellen unimolekularen Atomabspaltung, ist es zweckmässig die Gesamtionenausbeute $G(E_{\text{Koll}})$ und die Gesamtfragmentionenausbeute $F(E_{\text{Koll}})$ zu bestimmen und dabei zu verfolgen, wie diese Größen von der Kollisionsenergie abhängen.

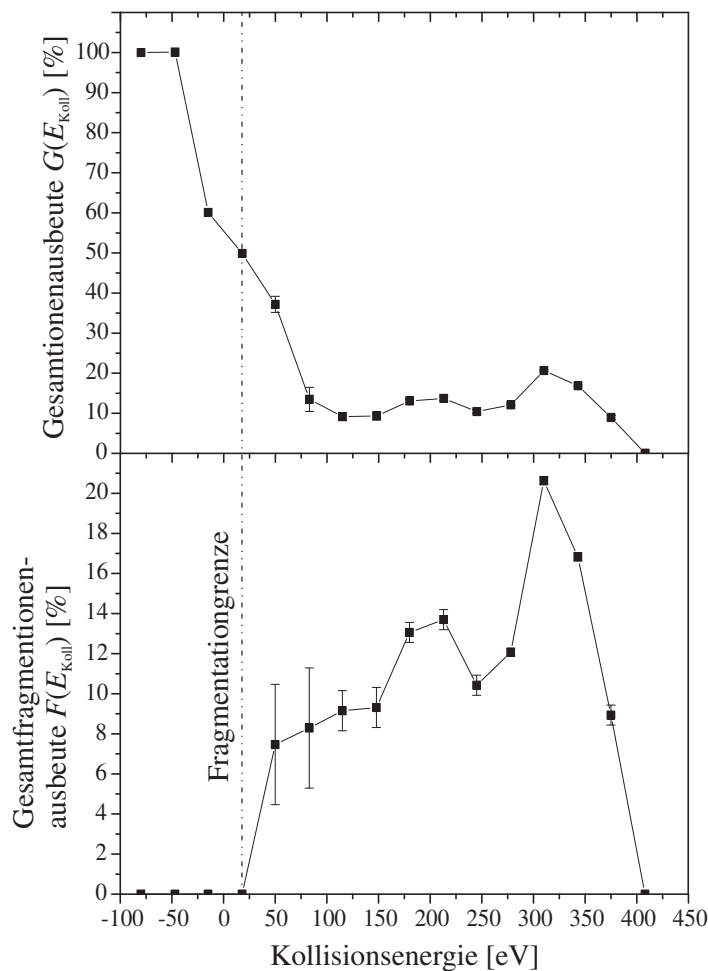


Abbildung 3.3: Ermittelte Gesamtionenausbeute $G(E_{\text{Koll}})$ und Gesamtfragmentionenausbeute $F(E_{\text{Koll}})$ in Abhängigkeit von der Kollisionsenergie von Pb_{10}^+ -Clusterionen beim Stoß mit HOPG.

Die Gesamtionenausbeute $G(E_{\text{Koll}})$ ist definiert als der Anteil aller Clusterionen, der nach einem Oberflächenstoß den Detektor erreicht. Um ihn zu bestimmen, werden alle in einem Massenspektrum auftretenden Ionenintensitäten integriert und auf das vollständig reflektierte Mutterionensignal (bei $E_{\text{Koll}} = -80$ eV) bezogen.

Die Gesamtfragmentionenausbeute $F(E_{\text{Koll}})$ gibt den Anteil der nach dem Oberflächenstoß fragmentierten Clusterionen an. Dementsprechend ergibt sich die Gesamtfragmentionenaus-

beute $F(E_{\text{Koll}})$ aus der Gesamtionenausbeute, indem die Intensitäten des Pb_{10}^+ -Clusters abgezogen werden. Die erhaltenen Verläufe von $G(E_{\text{Koll}})$ und $F(E_{\text{Koll}})$ sind in Abbildung 3.3 dargestellt. Die Bestimmung der beiden Größen war bei kleinen E_{Koll} aufgrund des schlechten Signal/Rausch-Verhältnisses schwierig. Die Unsicherheiten sind in der Abbildung durch Fehlerbalken dargestellt. Die Fehler sind bei kleinen Kollisionsenergien besonders groß, da sich dort zusätzlich das Mutterionensignal mit den Fragmentionensignalen überlagert. Die Unsicherheit von $F(E_{\text{Koll}})$ beträgt etwa 25% für $E_{\text{Koll}} < 100$ eV und etwa 8% für $E_{\text{Koll}} > 100$ eV. Aus diesem Grund ist der ermittelte Fragmentationsbeginn um 20 eV, also der Energiewert bei dem die Fragmentation des Pb_{10}^+ einsetzt ($E_{\text{Koll}} \geq 18$ eV), ebenfalls unsicher.

Der Anteil aller von der Oberfläche reflektierten Ionen fällt zunächst mit zunehmender Kollisionsenergie stark ab. Bei einer Kollisionsenergie von etwa 150 eV erreichen nur noch 9 % der ursprünglichen Intensität an Pb_{10}^+ -Ionen den Detektor. Nachdem $G(E_{\text{Koll}})$ bis ca. 250 eV nahezu konstant bleibt, steigt die Funktion oberhalb dieses Wertes bis auf etwa 20% bei 310 eV an. Anschließend fällt die Gesamtionenausbeute erneut, bis bei etwa 400 eV keine Ionen mehr detektierbar sind.

Die Gesamtfragmentationenausbeute $F(E_{\text{Koll}})$ unterscheidet sich bis zu einer Energie von $E_{\text{Koll}} = 115$ eV von $G(E_{\text{Koll}})$. Für größere Energien ist das Mutterionensignal verschwunden, sodass $F(E_{\text{Koll}})$ und $G(E_{\text{Koll}})$ identisch werden, d.h. die Gesamtfragmentationenausbeute in Abbildung 3.3 ist die vergrößerte Gesamtionenausbeute oberhalb von 115 eV.

Besonders auffällig ist die Tatsache, dass bei einer mittleren Kollisionsenergie von 18 eV bereits etwa 50% der Ursprungsintensität nicht den Detektor erreicht. Da keine Fragmentionen im Massenspektrum vorhanden sind, ist dieses gleichbedeutend mit dem Verlust von Pb_{10}^+ -Ionen. Der Verlauf von $G(E_{\text{Koll}})$ und $F(E_{\text{Koll}})$ kann daher nicht verstanden werden, wenn nur Fragmentationsprozesse berücksichtigt werden, denn für das alleinige Vorliegen von Fragmentationsphänomenen wird erwartet, dass die Gesamtionenausbeute über den gesamten Kollisionsenergiebereich konstant 100% beträgt und lediglich der Anteil der Fragmentionen stetig ansteigt.

Diese Diskrepanz kann nur durch den Einfluß weiterer bei der Kollision auftretende Effekte erklärt werden. Die wichtigsten Prozesse für die Minderung der Ionenintensitäten sind die Implantation von Clusterionen [59] in die Oberfläche S :



und die mit dem Oberflächenstoß zusammenhängende Neutralisation der Mutterionen [123–126].



Da bei Kollisionsenergien von $E_{\text{Koll}} > 150$ eV die Ionenausbeute wieder zunimmt, muss auch ein Prozess zur Bildung von weiteren Fragmentionen berücksichtigt werden. Es handelt sich dabei um die Ionisation von neutralen Fragmenten durch die Oberfläche [127, 128].



Das Auftreten dieser Prozesse ist in komplizierter Weise von der Kollisionsenergie und den Energieniespektren der Bleicluster und Bleiclusterfragmente sowie der Oberfläche abhängig

und deswegen schwierig zu behandeln [59, 124, 129]. Prinzipiell kann aber mit Hilfe der Energieumverteilung während und nach dem Oberflächenstoß erklärt werden, warum bei ausreichend großen Kollisionsenergien weitere Reaktionskanäle neben dem der Schwingungsanregung des Clusterions (und der Oberfläche) geöffnet werden [124]. In der Regel tritt bei kleinen Kollisionsenergien nur die Neutralisation der Clusterionen auf, während die Ionisation und Implantation bei größeren Kollisionsenergien beobachtet werden.

Für eine quantitative Diskussion sind theoretische Studien der Vorgänge des vorliegenden Cluster-Oberflächen-Systems notwendig, welche jedoch eine große Herausforderungen darstellen. Die vollständige Erfassung erfordert eine zeitabhängige, quantenmechanische Untersuchung für ein kompliziertes Vielteilchensystem, wobei solche Studien zusätzlich dadurch erschwert werden, dass Näherungen, wie etwa die Born-Oppenheimer-Näherung [85], die bei sehr kleinen Anregungsenergien der Cluster noch gültig ist, versagen [118].

Die Ionisations-, Neutralisations und Implantationsprozesse können allerdings auch aus den Untersuchungsergebnissen für Pb_{10}^* abgeleitet werden.

Der starke Abfall der Funktionen $G(E_{\text{Koll}})$ im Bereich bis zu Kollisionsenergien von etwa 100 eV, ohne dass $F(E_{\text{Koll}})$ ansteigt, deutet darauf hin, dass ein starker Anstieg der Neutralisationswahrscheinlichkeit für die Pb_{10}^+ -Ionen in diesem Intervall vorliegt.

Der bei großen Kollisionsenergien beobachtete Wiederanstieg der Ionenausbeuten ist durch einen stärkeren Einfluss der Ionisation von neutraler Fragmenten zu erklären. Das letztendliche Absinken der Gesamtionen- und der Fragmentionenausbeute für etwa $E_{\text{Koll}} > 400$ eV auf 0%, ist durch die mit zunehmender Kollisionsenergie immer wichtigeren Implantationsprozesse zu erklären, die bei 400 eV dann ihr Maximum erreichen.

Mit Hilfe der Rastertunnelmikroskopie können die Implantationsprozesse in Zukunft sogar noch genauer studiert werden. Ähnliches gelang anderen Experimentatoren durch rastertunnelmikroskopische Untersuchungen von HOPG-Proben, die mit Sb_8^+ -Clustern mit unterschiedlichen kinetischen Energien präpariert wurden [59, 66]. Dort konnte anhand der Oberflächenmorphologie des HOPGs nach der Deposition abgeleitet werden, dass die Implantationsprozesse der Sb_8^+ -Cluster bei ca. $E_{\text{Koll}} = 110$ eV beginnen [59] und bei etwa $E_{\text{Koll}} = 350$ eV alle Clusterionen implantiert wurden.

Zusammenfassend darf hier gesagt werden, dass nicht nur Fragmentationsprozesse die Intensitäten der in den Massenspektren auftretenden Ionen beeinflussen, sondern auch die in den unterschiedlichen Kollisionsenergiebereichen auftretenden Cluster-Oberflächen-Wechselwirkungen die Werte mitbestimmen. Dabei müssen nicht alle Fragmentintensitäten in einem Spektrum gleichermaßen betroffen sein, da die Größenabhängigkeit des Energiespektrums der Cluster eine wichtige Rolle für die Prozesse spielt.

Aus diesem Grund ist die Interpretation der Fragmentenintensitäten bei großen Kollisionsenergien schwierig. Für eine quantitative Auswertung dieses Kollisionsenergiebereichs sind weitere Experimente, wie etwa die rastertunnelmikroskopische Untersuchung der erzeugten Oberflächen, unabdingbar. Bei kleinen Kollisionsenergien tritt in der Regel, neben den Fragmentationsprozessen nur die Neutralisation der Mutterionen auf. Dieser Effekt kann bei der Auswertung der Fragmentintensitäten einfach durch eine Skalierung der Clusterionenintensitäten anhand der Gesamtionenausbeute $G(E_{\text{Koll}})$ berücksichtigt werden.

3.1.3 Intensitätsanalyse der Fragmentionen

Nachdem im letzten Abschnitt anhand der Gesamtionenausbeute $G(E_{\text{Koll}})$ und der Fragmentionenausbeute $F(E_{\text{Koll}})$ der Einfluß der Oberflächenionisation und der Neutralisation, sowie der Implantation für die Intensitäten der Mutter- und Fragmentionen in den Massenspektren diskutiert wurden, folgt nun eine detaillierte Beschreibung der Abhängigkeit der Verläufe einzelner Fragmentionenintensitäten von der Kollisionsenergie. Die in Abbildung 3.4 dargestellten Kurven wurden durch Integration der zugehörigen Fragmentionensignale in den Massenspektren in Abhängigkeit der Kollisionsenergie erhalten.

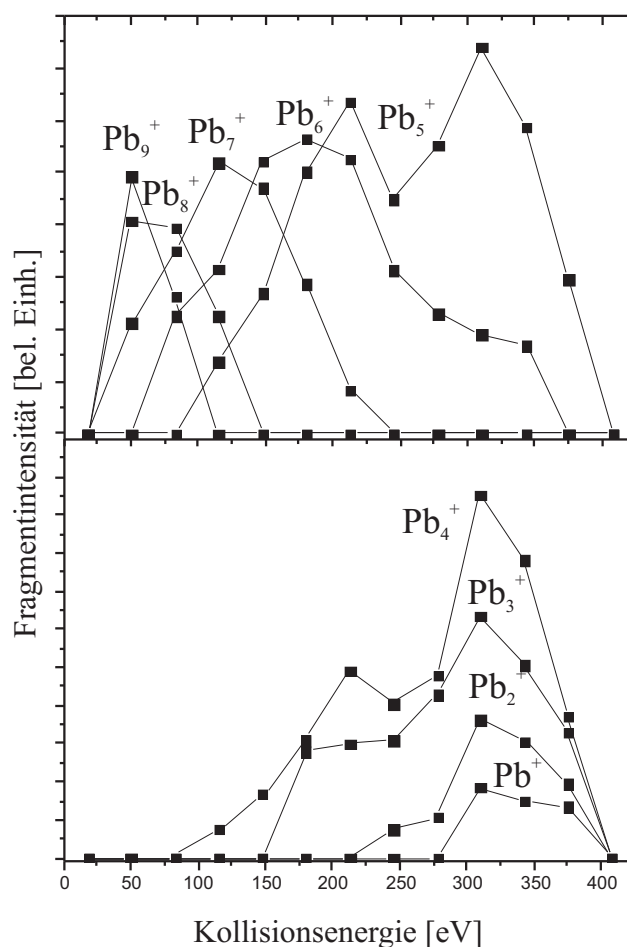


Abbildung 3.4: Auftragung der Fragmentionenintensitäten als Funktion der mittleren Kollisionsenergie, die nach der Kollision von Pb_{10}^+ -Clusterionen mit einer HOPG-Oberfläche erhalten wurden.

Zur besseren Übersicht wurden die Daten für kleinere und größere Fragmentionen getrennt dargestellt. Bei Betrachtung der Abbildung 3.4 fällt wieder zuerst ins Auge, dass die einzelnen Fragmente mit abnehmender Größe nacheinander in den Fragmentionenmassenspektren mit zunehmender Kollisionsenergie auftreten, d.h. zuerst wird Pb_9^+ , dann Pb_8^+ , Pb_7^+ , usw.

beobachtet, bis bei $E_{\text{Koll}} = 408$ eV die Fragmentintensitäten verschwinden.

Diese Beobachtung unterstützt die Vermutung (vgl. Abschn.3.1.1), dass die Pb_{10}^+ -Clusterionen zunächst nach der Kollision sequentiell, unimolekular neutrale Atome abspalten. Zusätzlich spiegeln sich in den betrachteten Fragmentintensitätsfunktionen aber auch die im letzten Abschnitt beschriebenen Phänomene wieder. Ab einer Größe von Pb_6^+ weisen die meisten Fragmentionen nämlich eine bimodale Verteilung auf, die zusätzlich zur unimolekularen, sequentiellen Fragmentation auf eine Oberflächenionisation der neutralen Fragmente und Implantation der Cluster hindeuten. Besonders die letzte abfallende Flanke zwischen $E_{\text{Koll}} = 310$ eV und $E_{\text{Koll}} = 408$ eV, die die Fragmente Pb_N^+ mit $N = 1$ bis 5 gemein haben, spricht für den starken Einfluss der Implantation in diesem Energiebereich. Für die vollständige Modellierung der Intensitätsverläufe der kleineren Fragmente sind damit definitiv weitere Experimente notwendig, aus denen die notwendigen Informationen über Implantationsprozesse und Oberflächenionisation gewonnen werden könnten.

Die Intensitätsverläufe der Fragmente Pb_N^+ mit $N = 7$ bis 9 besitzen dagegen nur jeweils ein Maximum im Kollisionsenergiebereich von 0 bis 250 eV. Aus diesem Verhalten kann geschlossen werden, dass die Verläufe der größeren Fragmente durch sequentielle, unimolekulare Fragmentationsprozesse beschrieben werden können.

Die bis hierher aus der Datenanalyse gewonnen Informationen dienen als Diskussionsgrundlage zum Entwurf eines kinetischen Modells für die Fragmentationsprozesse, welches in den nächsten Unterkapiteln beschrieben wird. In dem Bereich, in dem die Fragmente Pb_N^+ mit $N = 6$ bis 9 auftreten, kann dafür vereinfachend angenommen werden, dass die Neutralisationswahrscheinlichkeit der Mutterionen $1-G(E_{\text{Koll}})$ entspricht.

3.1.4 Der Energietransfer bei der Kollision der Cluster mit der Projektiloberfläche

Für die kinetische Modellierung der Fragmentationsprozesse musste der Anteil der Energie E^* , der beim inelastischen Stoß der Pb_{10}^+ -Ionen mit der Oberfläche auf die inneren Freiheitsgrade der Cluster übertragen wurde, bestimmt werden. Aus diesem Anteil kann dann berechnet werden, welche Fragmentationskanäle bei einer Kollisionsenergie erreichbar sind. Die Energiemenge E^* ist nicht direkt meßbar. Da die Summe der Energien des Cluster-Oberflächen-Systems jedoch konstant ist, gilt:

$$E_{\text{kin}}^0 + E_{\text{intern}}^0 + E_{\text{Oberfl.}}^0 = E'_{\text{kin}} + E_{\text{intern}}^* + E_{\text{Oberfl.}}^*, \quad (3.10)$$

wobei E_{kin}^0 die kinetische Energie und E_{intern}^0 die innere Energie der Cluster, sowie $E_{\text{Oberfl.}}^0$ die innere Energie der Oberfläche vor der Kollision sind. Durch die Energieumverteilung während des Stoßes ändern sich die drei Größen zu E'_{kin} , E_{intern}^* und $E_{\text{Oberfl.}}^*$. Die Änderung der kinetischen Energie der Cluster $\Delta E_{\text{kin}} = E_{\text{kin}}^0 - E'_{\text{kin}}$ ergibt sich somit zu:

$$\Delta E_{\text{kin}} = (E_{\text{intern}}^* - E_{\text{intern}}^0) + (E_{\text{Oberfl.}}^* - E_{\text{Oberfl.}}^0) \geq E^* \quad (3.11)$$

Durch Messung von ΔE_{kin} lässt sich somit eine obere Schranke für die auf die inneren Freiheitsgrade des Clusters übertragene Energiemenge E^* bestimmen. Dieses kann z.B. durch Flugzeitexperimente gelingen, ähnlich denen, wie sie in Kapitel 2.6.1 beschrieben wurden. Da die Änderung der kinetischen Energie der Cluster in den bisherigen Experimenten aber nicht gemessen werden konnten, wurde E^* über eine von Cooks und Mitarbeitern vorgeschlagenen Methode abgeschätzt [64, 130, 131]. Dabei wird die mittlere auf die inneren Freiheitsgrade der Cluster übertragene Energie E^* anhand der Intensitäten der Fragmentionen in den SID-Massenspektren und der zur Bildung der Fragmentionen notwendigen Energiemenge abgeleitet. Auf dem gleichen Weg wurden u.a. bereits erfolgreich die inneren Energien von Alkalihalogenidclustern nach der Kollision mit einer HOPG-Oberfläche ermittelt [132]. Für die Auswertung werden jedoch die Werte der Dissoziationsschwellen E_0 -Werte der verschiedenen Zerfallskanäle benötigt. Als Grundlage für die Auswertung des Experiments diene der schrittweise Zerfall des Kations des Bleidekamer gemäß Gleichung 3.12:



Die Abspaltung neutraler Bleiatome ist bei den Bleiclusterionen gegenüber der Abspaltung von einfach geladenem Pb^+ bevorzugt, weil die Ionisationspotenziale aller gebildeten Clusterfragmente $IP_{\text{Pb}_{10-M}^+}$ mit $M = 1$ bis 8 deutlich kleiner als das Ionisationspotenzial des Bleiatoms IP_{Pb^+} sind. Die experimentell nur sehr schwer zugänglichen Energieschwellen $E_{0,i}$ für die einzelnen Schritte des Fragmentationsprozesses wurden durch theoretische berechnete Dissoziationsenergien $E_{0,i} = E_{\text{Diss},10-M}$ für $M = 1$ bis 9 ersetzt. Die Werte entsprechen den Differenzen der Bindungsenergien E_{Bind} für die einzelnen Bleispezies, welche Rajesh und

Tabelle 3.1: Übersicht über die benutzten Werte zur Bestimmung der beim Oberflächenstoß auf die inneren Freiheitsgrade der Pb_{10}^+ -Clusterionen transferierten Energie.

M	$[\text{Pb}_{10-M}^+]$	$E_{\text{Diss},10-M}$ [eV]	$E_{0,M}$ [eV]	E_M [eV]
0	Pb_{10}^+	-	0	1
1	Pb_9^+	2	2	3,15
2	Pb_8^+	2,3	4,3	5,25
3	Pb_7^+	1,9	6,2	7,5
4	Pb_6^+	2,6	8,8	10
5	Pb_5^+	2,4	11,2	12,245
6	Pb_4^+	2,09	13,29	14,365
7	Pb_3^+	2,15	15,44	16,515
8	Pb_2^+	2,15	17,59	18,32
9	Pb_1^+	1,46	19,05	>19,05

Majumder in einer aktuellen Arbeit berechnet hatten [70]. Eine Übersicht der Dissoziationsenergien $E_{\text{Diss},10-M}$ für den unimolekularen Zerfall befindet sich in Tabelle 3.1.

Die Auswertung von Cooks und Mitarbeitern [64, 130, 131] beruht darauf, dass zur Bildung eines Fragmentions F_{10-M}^+ der Reaktionskaskade aus Gleichung 3.12 mindestens die Energiemenge $E^* = E_{0,M}$ zur Verfügung stehen muss, wobei $E_{0,M}$ die Summe der Dissoziationsschwellen von $E_{\text{Diss},(10-1)}$ bis $E_{\text{Diss},(10-M)}$ ist. Taucht ein Fragmention Pb_{10-M}^+ bei einer festen Kollisionsenergie in einem Massenspektrum auf, so wurde also während des Stoßes die Energie $E_{0,M}$ bis $E_{0,M+1}$ auf den Cluster übertragen.

Bezieht man die gemessenen Intensitäten jedes Fragmentions $[\text{Pb}_{10-M}^+]$ mit dem zugehörigen Energieintervall $E_{0,M+1} - E_{0,M} = E_{\text{Diss},10-M+1}$, ergibt sich die Wahrscheinlichkeit P_{10-M} , dass sich ein Cluster nach dem Stoß in einem Energieintervall zwischen $E_{0,M}$ und $E_{0,M+1}$ befindet.

$$P_{10-M} = \frac{[\text{Pb}_{10-M}^+]}{E_{0,M+1}^* - E_{0,M}^*} = \frac{[\text{Pb}_{10-M}^+]}{E_{\text{Diss},10-M+1}} \quad (3.13)$$

Die Wahrscheinlichkeit P_{10-M} nimmt mit der Intensität des zugehörigen Fragmentions zu. Wird in einem Massenspektrum für zwei Fragmentionen die gleich Intensität gemessen, so ist P_{10-M} für das Fragmention größer, für das ein schmaleres Energieintervall zur Bildung zur Verfügung steht.

Die sich aus der Reaktionsfolge ergebenden Werte $E_{0,M}^*$, $[\text{Pb}_{10-M}^+]$ und $E_{\text{Diss},10-M}$ sind für die Fragmentierung der Pb_{10}^+ -Ionen in der Tabelle 3.1 aufgelistet. Zusätzlich ist die mittlere angenommene Energie E_M der einzelnen Clusterfragmente Pb_{10-M}^+ nach dem Oberflächenstoß angegeben. Hierfür wurden näherungsweise die Mittelwerte jedes Energieintervalls $E_{0,M}$ bis $E_{0,M+1}$ benutzt.

Durch Auftragung aller zu einer Kollisionsenergie gehörenden Wahrscheinlichkeiten P_{10-M} gegen die entsprechenden E_M -Werte der Fragmente Pb_{10-M}^+ , erhält man ein Abbild der Verteilung der in die inneren Freiheitsgrade der Cluster transferierten Energie.

In Abbildung 3.5 ist die Auftragung von $P_{10-M}(E_M)$ gegen die Kollisionsenergien $E_{\text{Koll}} = 145$ eV und $E_{\text{Koll}} = 83$ eV beispielhaft dargestellt.

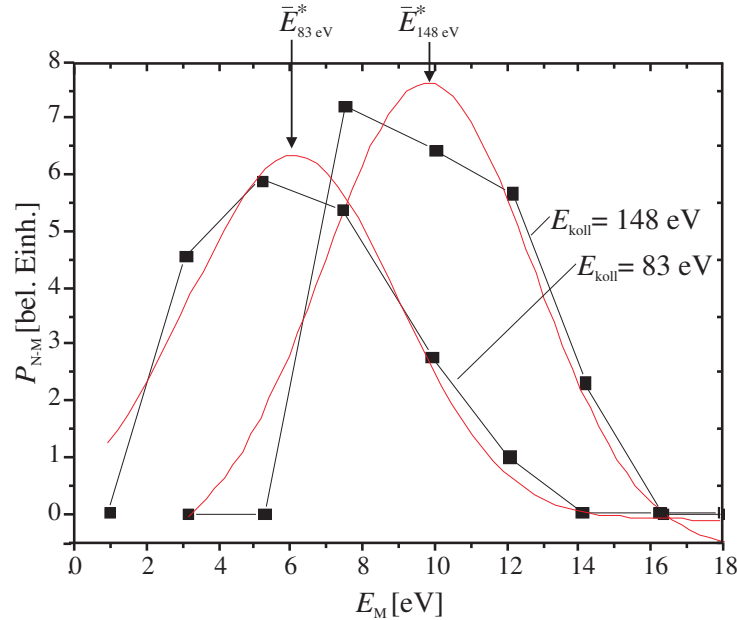


Abbildung 3.5: Beispielhafte Bestimmung von \bar{E}^* bei $E_{\text{Koll}} = 145$ eV und $E_{\text{Koll}} = 83$ eV für Pb_{10}^+ .

Die erhaltenen Energieverteilungen für die beiden Kollisionsenergien wurden jeweils durch eine Gaußfunktion angenähert. Die Maxima der so erhaltenen Kurven geben die Erwartungswerte der mittleren Energien wieder. Dieser Mittelwert entspricht der bei einer Kollisionsenergie mittleren, transferierten Energie \bar{E}^* . Die Ergebnisse sind für die Fragmentmassenspektren bis zur Kollisionsenergie von 213 eV in Tabelle 3.2 zusammengefasst.

Die angegebenen Fehler für die \bar{E}^* -Werte ergaben sich aus der Unsicherheit bei der Bestimmung der Maxima der Gaußfunktionen. Werden die berechneten Werte auf die entsprechende Kollisionsenergie bezogen, findet man, dass die auf die inneren Freiheitsgrade des Clusters übertragene mittlere Energie $\lambda \cdot E_{\text{Koll}}$ im untersuchten Bereich zwischen $\lambda = 5,8\%$ bis $\lambda = 8,3\%$ liegt. Im Rahmen der angegebenen Fehler ist die beim Stoß übertragene Energie E^* annähernd

Tabelle 3.2: Übersicht über die Ergebnisse der Auswertung zur Bestimmung der durch den Oberflächenstoß umverteilten kinetischen Energie.

E_{Koll} [eV]	\bar{E}^* [eV]	$\lambda = \frac{\bar{E}^*}{E_{\text{Koll}}}$ [%]	T [K]
50	$4,15 \pm 0,5$	$8,3 \pm 1,0$	2007 ± 242
83	$6,16 \pm 1,0$	$7,4 \pm 1,2$	2950 ± 484
115	$7,51 \pm 1,0$	$6,5 \pm 0,8$	3632 ± 484
148	$9,80 \pm 2,3$	$6,6 \pm 1,6$	4741 ± 1113
180	$11,59 \pm 1,5$	$6,4 \pm 0,8$	5606 ± 726
213	$12,38 \pm 1,0$	$5,8 \pm 0,5$	5989 ± 484

proportional zur Kollisionsenergie. Der Mittelwert für λ beträgt etwa 7%.

Unter der Annahme, dass die (mittlere) transferierte Energie vor der Fragmentation über alle Freiheitsgrade des Clusters gleichmässig verteilt ist, kann die Schwingungstemperatur für jede Kollisionsenergie über den Gleichverteilungssatz berechnet werden [133].

$$T = \frac{\bar{E}}{(3N - 6) \cdot k_B} \quad (3.14)$$

Die Temperaturen, welche sich aus den mittleren transferierten Energien \bar{E} ergeben, sind ebenfalls in Tabelle 3.2 zusammengefasst und in Abbildung 3.6 dargestellt. Die berechneten Werte befinden sich in der erwarteten Größenordnung von einigen 1000 K und verdeutlichen die extremen thermodynamischen Bedingungen, die nach dem Oberflächenstoß kurzzeitig in den Clustern herrschen [40, 116, 134, 135].

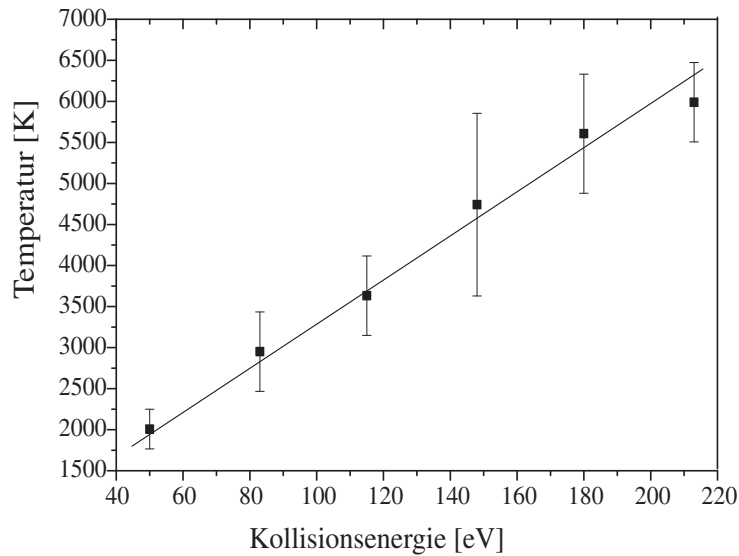


Abbildung 3.6: Mit Hilfe der Cooksauswertung ermittelte Vibrationstemperaturen der Cluster unmittelbar nach der Kollision mit der HOPG-Oberfläche.

Zusätzlich wurde in Abbildung 3.6 eine Gerade an die Messwerte angepasst, die verdeutlicht, dass der Temperaturanstieg in dem gezeigten Bereich, genauso wie der Anteil der übertragenen Energie, proportional zur Kollisionsenergie war. In einer vergleichbaren Studie mit Antimonclustern wurden ähnliche Werte für λ gefunden. Bei der Kollision von Sb_{12}^+ mit einer HOPG-Oberfläche zwischen 30 eV und 150 eV betrug der Energieübertrag $E^* = 4$ bis 9% [66].

Bei der Kollision von $\text{Si}_N^{+, -}$ mit Graphit- oder Siliziumoberflächen waren die Werte hingegen deutlich größer ($\lambda = 12\%$ bis 30%) [136]. Nachfolgend wird mit einer transferierten Energie von $E^* = \bar{E}_{\text{mittel}}^* = 0,07 \cdot E_{\text{Koll}}$ gearbeitet.

3.1.5 Die kinetische Beschreibung der unimolekularen sequentiellen Fragmentierung

Mit Hilfe der bestimmten Energiemenge $E^* = \lambda \cdot E_{\text{Koll}}$, die während des Stoßes mit der HOPG-Oberfläche auf die inneren Freiheitsgrade der Pb_{10}^+ -Cluster übertragen wird, kann nun die Beschreibung der kinetischen Modellierung der sequentiellen Fragmentierung von Bleidekamerkationen erfolgen. Das Ziel ist dabei die quantitative Berechnung der Fragmentenintensitäten aus Abschnitt 3.1.3.

Zur Modellierung der Kinetik der unimolekularen, sequentiellen Dissoziation werden die in Abschnitt 3.1.1 vorgestellten Mechanismen als Grundlage genommen. Der erste Dissoziationsschritt beginnt mit der Anregung des Clusters (*) gefolgt von einer Schwingungsumverteilung der übertragenen Energie. Wird der entsprechende Schwingungszustand (‡) erreicht, findet der sofortige Zerfall des Clusterions statt. Dazu gehört eine mikrokanonische unimolekulare Geschwindigkeitskonstante k^\ddagger . Das zugehörige Reaktionsschema lautet [114]:



Wenn die verbleibende innere Energie des entstandenen Fragments größer als die Energieschwelle E_0 eines neuen Zerfallskanals ist, so wiederholt sich der Vorgang so lange bis die Energie nicht mehr ausreicht, um einen weiteren Zerfallskanal zu durchqueren.

Unter der Annahme, dass der Zerfall eines aktivierten Komplexes schnell gegenüber der Energieumverteilung ist, kann die Kinetik eines einzelnen Dissoziationsschritt vereinfachend auch als



geschrieben werden, wobei $N = 2$ bis 10 [114, 133]. Die Geschwindigkeitskonstante k^* für die Umverteilung der Energie bis zum Erreichen des Übergangszustandes ist hauptsächlich durch die Schwingungsenergieumverteilung im Cluster bestimmt. Die Vereinfachung des Reaktionsschema scheint sinnvoll, da zum Zerfall des Komplexes in der Regel nur eine Schwingungsperiode benötigt wird ($k^\ddagger \approx 10^{12}$ bis 10^{13} s^{-1}), während die Zeit für die Energieumverteilung im Bereich von (μs bis ms) und sogar darüber (für sehr kleine E^*) liegen kann. Dementsprechend kann der sequentielle Zerfall des Pb_{10}^+ -Clusters auf eine einfache Kinetik für mehrere aufeinander folgende unimolekulare Dissoziationsschritte reduziert werden:



Zur kinetischen Erfassung dieses Reaktionsschemas ist einerseits die Aufstellung der Geschwindigkeitsgesetze aber auch eine theoretische Berechnung der einzelnen Geschwindigkeitskonstanten k_M^* mit $M = 1$ bis 9 unumgänglich.

Das Aufstellen der gekoppelten Zeitgesetze erfolgt nach folgendem Schema [85]:

$$\begin{aligned}\frac{d[\text{Pb}_{10}^{+,*}]}{dt} &= -k_1^*[\text{Pb}_{10}^{+,*}] \\ \frac{d[\text{Pb}_9^{+,*}]}{dt} &= -k_2^*[\text{Pb}_9^{+,*}] + k_1^*[\text{Pb}_{10}^{+,*}] \\ \frac{d[\text{Pb}_8^{+,*}]}{dt} &= -k_3^*[\text{Pb}_8^{+,*}] + k_2^*[\text{Pb}_9^{+,*}] \\ \text{usw...}\end{aligned}\tag{3.18}$$

Dieses kinetische Problem ist quantitativ exakt lösbar, indem die einzelnen Geschwindigkeitsgesetze nacheinander integriert werden. Durch Variablentrennung und Integration erhält man für die Konzentration von $\text{Pb}_{10}^{+,*}$:

$$[\text{Pb}_{10}^{+,*}] = [\text{Pb}_{10}^{+,*}]_0 \cdot e^{-k_1^* t}\tag{3.19}$$

Hierbei ist $[\text{Pb}_{10}^{+,*}]_0$ die Anfangskonzentration der $\text{Pb}_{10}^{+,*}$ -Ionen. Das Geschwindigkeitsgesetz für die $\text{Pb}_9^{+,*}$ -Cluster kann durch Einsetzen von Gleichung 3.19 in Gleichung 3.18 gelöst werden. Ist die Konzentration $[\text{Pb}_9^{+,*}]_0$ zum Beginn der Reaktion gleich Null, ergibt sich die $\text{Pb}_9^{+,*}$ -Konzentration zu:

$$[\text{Pb}_9^{+,*}] = \frac{k_1^*}{k_2^* - k_1^*} \cdot [\text{Pb}_{10}^{+,*}]_0 \cdot (e^{-k_1^* t} - e^{-k_2^* t})\tag{3.20}$$

Die Konzentration der nachfolgenden Zerfallsprodukte kann analog der $\text{Pb}_9^{+,*}$ -Konzentration berechnet werden. Für die Kaskade aus 9 Fragmentationsschritten lässt sich für die auftretenden Zwischenprodukte $\text{Pb}_{10-M}^{+,*}$, wobei $M = 1$ bis 8 ist, der folgende Ausdruck ableiten:

$$\frac{[\text{Pb}_{10-M}^{+,*}]}{[\text{Pb}_{10}^{+,*}]_0} = \sum_{f=1}^{M+1} \frac{\prod_{i=1}^M k_i}{\prod_{i=1, i \neq f}^{M+1} (k_i - k_f)} \cdot \exp(-k_f t)\tag{3.21}$$

Mit Hilfe der Massenbilanz ist auch die Konzentration der Spezies $[\text{Pb}^+]$ berechenbar.

$$[\text{Pb}^{+,*}] = [\text{Pb}_{10}^{+,*}]_0 - \sum_{M=1}^8 [\text{Pb}_{10-M}^{+,*}]\tag{3.22}$$

Die von der Zeit abhängigen Konzentrationen sind nach diesem Modell nur durch die Anfangskonzentration der Spezies $\text{Pb}_{10}^{+,*}$ und die Geschwindigkeitskonstanten k_i^* der einzelnen Dissoziationsschritte bestimmt. Die Berechnung der benötigten Geschwindigkeitskonstanten wird im nächsten Abschnitt vorgestellt.

3.1.6 Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten mit Hilfe der RRK-Theorie

Zur Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten von Zerfallsprozessen kann die RRK-Theorie von Rice, Rampsberger und Kassel herangezogen werden [114, 137, 138], allerdings in ihrer mikrokanonischen Form. Sie reduziert die Berechnung der k_i^* 's aus den Gleichungen 3.17 auf ein statistisches Problem für die Besetzung der Energieniveaus der angeregten Clusterspezies in Abhängigkeit von E^* und des in Abschnitt 3.1.1 eingeführten Übergangszustandes.

Die Cluster werden dazu näherungsweise als eine Ansammlung von s quantenmechanischen, harmonischen Oszillatoren aufgefasst, die alle die gleiche Schwingungsfrequenz besitzen sollen. Die Energieniveaus der Oszillatoren liegen bei $E_v = (v+1/2)h\nu$, wobei ν die Schwingungsfrequenz ist. Soll die Energie $E^* = nh\nu$ in Form auf s Oszillatoren verteilt werden, so gibt es hierfür g_n Möglichkeiten.

$$g_n = \frac{(n+s-1)!}{(n)!(s-1)!} \quad (3.23)$$

Wird zum Bindungsbruch mindestens die Energiemenge $E_0 = mh\nu$ in der dissoziativen Schwingungsmode des aktivierten Komplexes benötigt, ändert sich die Anzahl der g_v Realisierungsmöglichkeiten, da faktisch nur noch $(n-m)$ Quanten zur freien Verteilung auf die s Oszillatoren zur Verfügung stehen.

$$g_{n-m} = \frac{(n-m+s-1)!}{(n-m)!(s-1)!} \quad (3.24)$$

Der Quotient aus Gleichung 3.24 und Gleichung 3.23 entspricht der Wahrscheinlichkeit P_m^n , mit der die Energie E_0 der Gesamtenergie E^* in der Dissoziationsmode lokalisiert werden kann.

$$P_m^n = \frac{(n-m+s-1)!n!}{(n-m)!(n+s-1)!} \quad (3.25)$$

Der Ausdruck für P_m^n kann vereinfacht werden, da bei den hier vorliegenden Energiebedingungen die Quantenzahlen $n, m \gg s$ der Anzahl an Oszillatoren sind:

$$P_m^n = \left(1 - \frac{m}{n}\right)^{s-1} = \left(1 - \frac{E_0}{E^*}\right)^{s-1} \quad (3.26)$$

P_m^n ist unter der Annahme, dass die auf die Schwingungsfreiheitsgrade übertragene Energie sich langsam im Vergleich zur Dissoziation des Übergangszustandes statistisch verteilt, also für Gleichung (3.15) Quasistationarität gilt, gleich:

$$P_m^n = \frac{[A_N^{+, \ddagger}]}{[A_N^{+, *}] } = \frac{k^*}{k^\ddagger} \quad (3.27)$$

Somit kann k^* berechnet werden zu:

$$k^*(E^*) = k^\ddagger \cdot \left(1 - \frac{E_0}{E^*}\right)^{s-1}. \quad (3.28)$$

Die Geschwindigkeitskonstante hängt damit nur noch von der inneren Energie des Clusters E^* und der Schwellenenergie E_0 ab. Die Anzahl der Oszillatoren für einen nicht linearen Cluster mit N Atomen beträgt $s = 3 \cdot N - 6$. Die Energieschwelle E_0 wird durch den Fragmentationskanal bestimmt und für die Pb_{10}^+ -Spezies entsprechend der Cooksauswertung den von Rajesh und Majumder theoretisch berechneten Daten aus Tabelle 3.1 entnommen. Die Geschwindigkeitskonstante k^\ddagger kann unter der Annahme, dass in einem Pb_{10}^+ -Cluster ähnliche Bindungsverhältnisse wie im Festkörper vorliegen aus der Debye-Temperatur des Bleis ($\Theta_{\text{D,Blei}} = 96 \text{ K}$) abgeleitet werden. Die Zerfallsfrequenz k^\ddagger entspricht somit der Debyefrequenz für Blei $\omega_{\text{D,Blei}} = 1,3 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$.

Für die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten k_M^* der sequentiellen Dissoziation des Bleidekamerkations muss beachtet werden, dass sich die Atomzahl N und damit die Anzahl der Oszillatoren s nach jedem Dissoziationsschritt ändert und außerdem auch die Anregung der inneren Energie E^* um mindestens $E_{0,1}$ vermindert wird. Die Bestimmung der k_M^* 's erfolgt somit nach:

$$k_M^*(E^*) = \omega_{\text{D,Blei}} \cdot \left(1 - \frac{E_{0,M}}{E^* - \sum E_{0,M-1}}\right)^{s_M-1} \quad (3.29)$$

Bei den Berechnungen der Geschwindigkeitskonstanten, wurde bisher der Einfluß der Rotationszustände der auftretenden Spezies vernachlässigt. Dieses ist so lange möglich, wie die Rotationszustandsummen für den Übergangszustand und die sich bildenden Clusterfragments gleich sind. Es kann jedoch passieren, dass bei der Bildung des Fragments eine starke Änderung der Rotationszustandssummen auftritt, welche dann zu einem Faktor führt [139]. Dieser Faktor ist Teil eines Entropieterms, der für eine vollständige Beschreibung der Geschwindigkeitskonstanten berücksichtigt werden muss. Der genaue Wert dieses Faktors hängt von den Trägheitsmomenten und Schwingungsfrequenzen der beteiligten Spezies ab. Da man über diese Informationen für die untersuchten Cluster nicht verfügt, wird der Entropieeffekt mit Ausnahme eines Symmetriefaktors $g_{N,M}$ vernachlässigt. Dieser erfasst zumindest die verschiedenen Permutationen bei der betreffenden Dissoziationsreaktion, d.h.:

$$k_i^*(E^*) = g_{N,M} \omega_{\text{D,Blei}} \cdot \left(1 - \frac{E_{0,i}}{E^* - \sum E_{0,i-1}}\right)^{s_i-1} \quad (3.30)$$

Der Symmetriefaktor $g_{N,M}$ für die Fragmentierung kann durch die Realisierungsmöglichkeiten, M Atome aus einem Cluster mit N Atomen abzuspalten, berechnet werden. Der Faktor ergibt sich somit zu:

$$g_{N,M} = \frac{N!}{(N-M)!M!} \quad (3.31)$$

Für die Abspaltung eines Bleiatoms aus dem Pb_{10} -Bleicluster gibt es somit $g_{10,1} = 10!/9! = 10$ Möglichkeiten. Für die Abspaltung von z.B. vier Atomen gleichzeitig ergeben sich $g_{10,4} = 210$ Möglichkeiten.

In Abbildung 3.7 ist das Ergebnis der Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten $k_i^*(E^*)$ mit $M=1-6$ dargestellt. Es wurde hierbei ein mittlerer Energietransfer von 7% beim Oberflächenstoß angenommen. Die Geschwindigkeitskonstanten $k_i^*(E^*)$ wurden gegen die zugehörige Kollisionenergie aufgetragen.

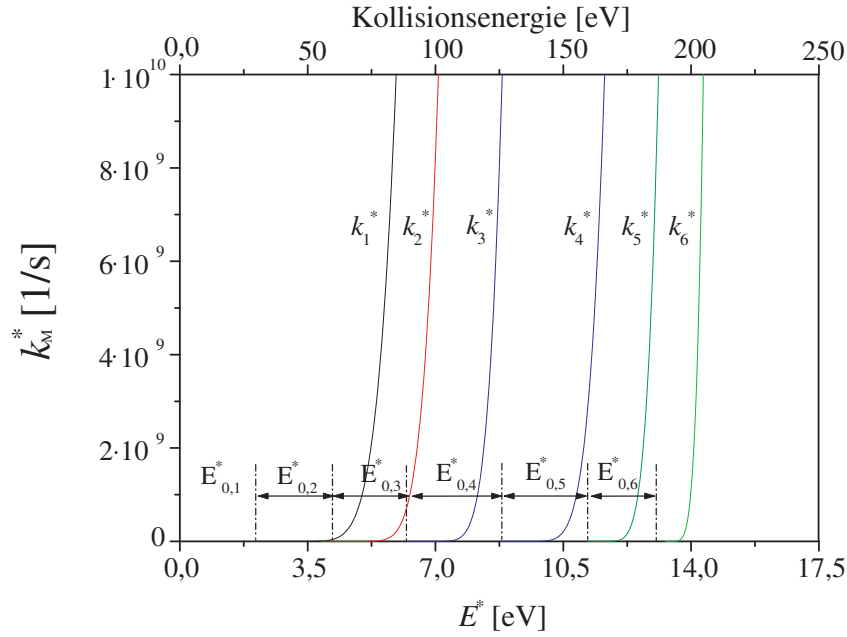


Abbildung 3.7: Auftragung der berechneten mikrokanonischen Geschwindigkeitskonstanten k_M^* gegen die Kollisionenergie und gegen E^* für die sequentielle unimolekulare Dissoziation. Der übertragene Anteil der kinetischen Energie beträgt 7%.

Die Verläufe der einzelnen Konstanten $k_i^*(E_{Koll})$ ähneln einander im dargestellten Bereich bis 10^{10} s^{-1} sehr. Oberhalb einer Schwellenenergie die durch die Summe der $E_{0,i}$ -Werte im Ausdruck 3.29 bestimmt ist, steigen die Funktionen in einem Kollisionsenergieintervall von etwa 10 bis 20 eV von null auf über $1 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$ an.

Der Formel 3.29 kann entnommen werden, dass $k_i^*(E^*)$ zunächst sehr stark ansteigt bis $k_M^*(E^*)$ den Wert $k^\ddagger g_{N,M} = 1,3 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1} \cdot g_{N,M}$ erreicht. Zur besseren Verdeutlichung des gesamten Funktionsverlaufs der Geschwindigkeitskonstanten ist in Abbildung 3.8 der Logarithmus von k_1^* gegen die zugehörigen Kollisionsenergie E_{Koll} bzw. E^* aufgetragen.

Durch Einsetzen von $k(E^*)$ oder der von der Kollisionsenergie abhängigen Geschwindigkeitskonstante $k(E_{Koll})$ und der Zeit t in Gleichung 3.21 können, wie nachfolgend gezeigt wird, die Verläufe der Fragmentionenintensitäten in den Massenspektren quantitativ berechnet werden.

In Abbildung 3.9 ist der Verlauf der Konzentrationen in Abhängigkeit von t für die ersten fünf auftretenden Spezies der sequentiellen Fragmentation des Pb_{10}^+ -Clusters bei einer Kol-

lisionsenergie von 160 eV und $\lambda = 0,07$ dargestellt. Die Konzentration der abgespaltenen neutralen Atome ist in der Abbildung 3.9 nicht berücksichtigt.

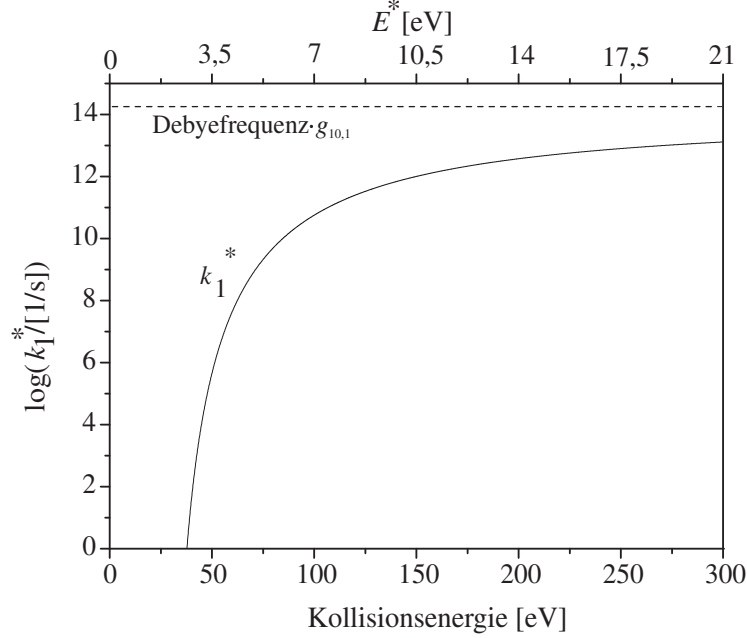


Abbildung 3.8: Auftragung des dekadischen Logarithmus der Geschwindigkeitskonstante k_1^* gegen E_{Koll} und E^* für die sequentielle unimolekulare Dissoziation aus der RRK-Rechnung. Der übertragene Anteil der kinetischen Energie beträgt 7%.

Zuerst nimmt die Pb_{10}^+ -Intensität aufgrund der Pb_9^+ -Clusterbildung ab. Durch eine weitere sequentielle Abspaltung neutraler Atome wird erst Pb_8^+ , Pb_7^+ und dann Pb_6^+ gebildet. Dieser Reaktionsverlauf führt zur Ausbildung dreier aufeinander folgender Maxima, jedes für eine der drei Zwischenstufen. Die Lage der Maxima ist nur durch die Geschwindigkeitskonstanten k_M^* bestimmt und unabhängig von der Anfangskonzentration $[Pb_{10}^+]_0$.

Die für $E_{Koll} = 160$ eV berechneten Geschwindigkeitskonstanten betragen $k_1^* = 1,26 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$, $k_2^* = 1,02 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$, $k_3^* = 3,81 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$ und $k_4^* = 2,68 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$. Anders als bei gängigen kinetischen Untersuchungen kann in dem durchgeführten Experiment der Verlauf der Konzentrationen einzelner Bleispezies nicht zeitaufgelöst aufgenommen werden. Statt dessen erlaubt die Variation der Kollisionsenergie E_{Koll} eine Änderung der Geschwindigkeitskonstanten $k_M^*(E^*)$ werden.

Die gemessenen Fragmentationsmassenspektren bilden nur einen Zeitpunkt $t = t_{exp}$ der Verläufe ab, der durch die Geometrie der Abzugsregion und der an die Probe anliegenden Spannung, sowie der Masse des untersuchten Ions festgelegt ist. Ionen die außerhalb der Beschleunigungszone fragmentieren ($t > t_{exp}$) sind nicht von den Mutterionen zu unterscheiden, da sie die gleichen Endgeschwindigkeiten wie dieses erreichen. Der Zeitpunkt t_{exp} lässt sich entsprechend dem experimentellen Aufbau aus der Länge $l = 5$ mm der Beschleunigungszone und der an der HOPG-Probenoberfläche angelegten Spannung U_{Probe} , sowie der Masse M_N des untersuchten Clusterions abschätzen. Die Reaktionszeit t_{exp} ergibt sich im Experiment

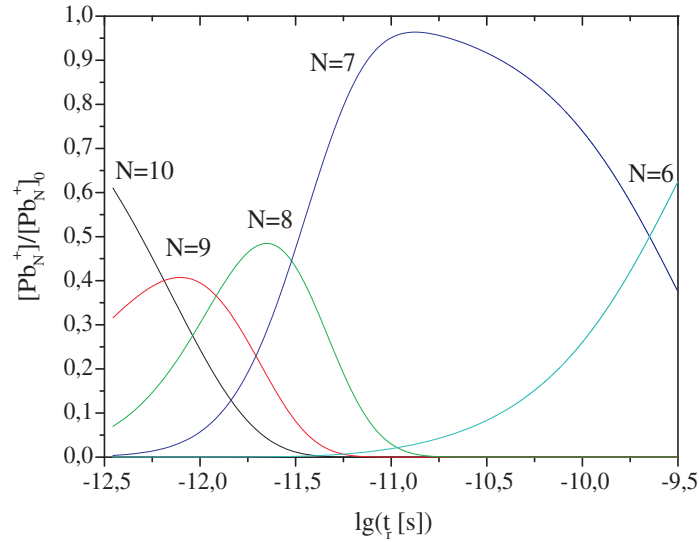


Abbildung 3.9: Zeitlicher Konzentrationsverlauf für die Zerfallskaskade von Pb_{10}^+ mit 4 unimolekularen Zerfallsschritten bei einer Kollisionsenergie von $E_{\text{Koll}}=160$ eV. Die Geschwindigkeitskonstanten betragen $k_1^* = 1,26 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$, $k_2^* = 1,02 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$, $k_3^* = 3,81 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$ und $k_4^* = 2,68 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$.

damit zu:

$$t_{\text{exp}} = \sqrt{\frac{2 \cdot M_N}{U_{\text{Probe}} \cdot e}} \cdot l \quad (3.32)$$

Für das Beispiel des Zerfalls des Pb_{10}^+ -Clusters nach dem Stoß mit der HOPG-Probe lässt sich die maximale Reaktionszeit t_{exp} bei der Abzugsspannung von $U_{\text{Probe}} = 860 \text{ V} - 160 \text{ V} = 700 \text{ V}$ somit zu $3 \text{ } \mu\text{s}$ berechnen, d.h. Ionen die mit einer größeren Lebensdauer als $3 \text{ } \mu\text{s}$ zerfallen außerhalb der Beschleunigungszone und sind weiterhin als Mutterionen zu detektieren.

Der Abbildung 3.9 kann entnommen werden, dass die ablaufende Dissoziationskaskade in der zeitlichen Größenordnung τ der Summe der reziproken Geschwindigkeitskonstanten stattfindet ($\tau \approx \sum_i k_i^{-1}$). So ergibt sich für die Summe der ersten beiden reziproken Geschwindigkeitskonstanten $k_1^{-1} + k_2^{-1}$, die zur Bildung von Pb_8^+ gehören, eine Zeit von etwa $\tau = 1,9 \cdot 10^{-12} \text{ s}$. Dieses stimmt gut mit der Lage des Maximums der Pb_8 -Kationen bei etwa $\tau = 10^{-11,7} \text{ s}$ oder gleich $2,0 \cdot 10^{-12} \text{ s}$ überein.

Ist eine Geschwindigkeitskonstante k_i^* im Experiment bei einer Kollisionsenergie deutlich größer $1/t_{\text{exp}}$, so bildet sich das zugehörige Endprodukt komplett. Für den Zerfall des Pb_{10}^+ bei $E_{\text{Koll}} = 160 \text{ eV}$ wird deswegen erwartet, dass die Pb_6^+ -Bildung im Experiment vollständig abgeschlossen ist.

Für die Modellierung darf aber auch nicht vernachlässigt werden, dass die für die Kollision verwendeten Clusterionen nicht monoenergetisch waren. Es tritt somit eine Verteilung an Geschwindigkeitskonstanten auf. Dieses Problem wird im nachfolgenden Kapitel behandelt.

3.1.7 Der Einfluß der Energieverteilung

Da die Aufnahme der Fragmentationsmassenspektren des Pb_{10}^+ aus experimentellen Gründen mit Clustern in einem breiten Energieintervall von etwa 120 eV ($E_{\text{Koll}} \pm 60$ eV) erfolgte, befand sich E^* bei einer transferierten mittleren Energiemenge von 7% in einem Intervall von etwa $\pm 4,2$ eV. Um den Einfluß der Energieverteilung auf die Geschwindigkeitskonstanten und damit auf die Intensitätsverläufe zu berücksichtigen, ist es notwendig, den Einfluß der Energiebreite auf die Geschwindigkeitskonstanten Energiebreite zu diskutieren.

Ist die mittlere kinetische Energie der Cluster vor dem Oberflächenstoß groß genug, um einen Fragmentationskanal der Cluster zu erreichen, so werden aufgrund der breiten Kollisionsenergieverteilung, für einen Großteil der Cluster Geschwindigkeitskonstanten erwartet, die deutlich oberhalb $1 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$ liegen (vgl. Abbildung 3.29). In Kapitel 3.1.5 wurde erläutert, dass in dem Grenzfall sehr großer Geschwindigkeitskonstanten ($> 10^6 \text{ s}^{-1}$) die Reaktionskaskade bis zu dem bei der Kollisionsenergie erreichbaren Endprodukt abläuft. Vereinfachend wird daher zunächst angenommen werden, dass beim Erreichen einer Energieschwelle $E_{0,i} = E^* = \lambda \cdot E_{\text{Koll}}$ alle Clusterionen in der Reaktionszeit t_{exp} den Fragmentationskanal durchlaufen. Dieses ist zwar eine sehr grobe Näherung, sie hilft aber ein Bild der vorliegenden Prozesse zu entwickeln.

Unter der gemachten Annahme hätten die Fragmentationspektren ein einfaches Aussehen. Da die jeweils zuletzt gebildete Fragmentspezies der Dissoziationskaskade die vorherige komplett aufbraucht, tritt in einem Kollisionsenergieintervall zwischen $E_{0,i}$ und $E_{0,i+1}$ nur die Fragmentationenspezies $F_{\text{M-i}}^+$ auf. Für die untersuchte Bleispezies springen die Konzentrationen jeweils nach dem Transfer der Energiemenge $E^* = E_0$ von null auf den Maximalwert bzw. umgekehrt. Die Intensitäten sind somit durch Rechteckfunktionen $R_i(E^*)$ oder $R_i(E_{\text{Koll}})$ gegeben. Dieses Verhalten ist in Abbildung 3.10(a) für die Intensitäten der ersten drei Fragmentationen der Pb_{10}^+ -Kaskade illustriert. Die ermittelten Kanten der Rechteckfunktionen entsprechen den E_0 -Werten aus Tabelle 3.1 nach Rajesh und Majumder. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die dargestellten Funktionen in der Abbildung gegeneinander verschoben.

Dass dieser Verlauf der Fragmentationenintensitäten eine starke Näherung ist, lässt sich leicht ableiten, da nach dem entwickelten Bild in den unterschiedlichen Kollisionsenergiebereichen immer nur eine Fragmentspezies zu detektieren wäre. Dieses ist in Abbildung 3.10 (b) für drei Massenspektren bei Kollisionsenergien von 40 eV, 80 eV und 100 eV dargestellt.

Um den Einfluß der Anfangsverteilung der kinetischen Energie der Cluster quantitativ zu berücksichtigen, müssen die in Abbildung 3.10 dargestellten Rechteckfunktionen $R_i(E^*)$ für die erwarteten Clusterintensitäten mit der Energieverteilung nach dem Oberflächenstoß $F(E^*)$ gewichtet werden. Damit ist gewährleistet, dass nur der Anteil der Clusterionen, der eine Energie $E^* > E_{0,i}$ hat, fragmentiert. Die Annahme, dass dieser Anteil der Ionen die Reaktionskaskade bis zum bei der Kollisionsenergie letzten erreichbaren Schritt vollständig durchläuft, bleibt dabei jedoch erhalten. Mathematisch entspricht die Gewichtung einer Rechteckfunktion mit der Energieverteilung der Faltung von $R_i(E^*)$ mit $F(E^*)$.

$$I(E^*) = \int_{-\infty}^{\infty} F(E^* - E'^*) \cdot R_i(E^*) dE'^* \quad (3.33)$$

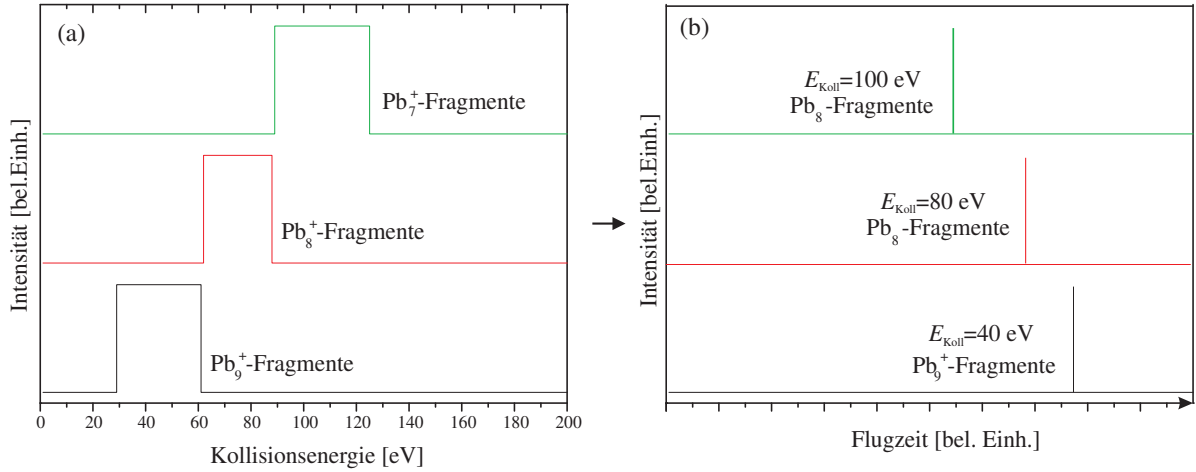


Abbildung 3.10: (a) Kollisionsenergie abhängiger Intensitätsverlauf für die ersten drei Fragmentspezies des Pb_{10}^+ -Zerfalls abgeleitet aus den Dissoziationsenergien aus Tabelle 3.1 und der kinetischen Modellierung für die sequentielle Fragmentierung. Die drei Kurven wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit gegeneinander verschoben. (b) Drei Flugzeitmassenspektren, die sich für $E_{\text{Koll}} = 40 \text{ eV}$, 80 eV und 100 eV ergeben, wobei die Flugzeiten der Fragmente willkürlich gewählt wurden. Der übertragene Anteil der kinetischen Energie beträgt 7%.

Die Funktion $F(E^*)$ wird durch die Anwendung der Cooksauswertung von der Funktion $F(E_{\text{kin}})$, der Verteilung der kinetischen Energie vor dem Stoß abgeleitet. In Abschnitt 2.6 wurde gezeigt, dass eine 300 eV breite Energieverteilung der Cluster in den durchgeführten Experimenten mit den Spannungen $U_A = 2770 \text{ eV}$ und $U_A = 2470 \text{ eV}$ zu Gaußfunktionen mit einer Standardabweichung $\sigma = (67 \pm 7) \text{ eV}$ angenähert werden konnten. Bei der Messung des in Abbildung 3.1 dargestellten Fragmentationsspektrums betrugen die Beschleunigungsspannungen des Flugzeitmassenspektrometers $U_A = 920 \text{ V}$ und $U_B = 800 \text{ V}$. Es resultiert eine schmalere Gaußverteilung der kinetischen Energie mit einer Standardabweichung von etwas $\sigma = 26,8 \pm 2,8 \text{ eV}$, also:

$$F(E_{\text{kin}}) \approx \frac{1}{40 \text{ eV} \cdot \sqrt{2\pi}} \cdot \exp \left(-\frac{1}{2} \cdot \left(\frac{E_{\text{kin}} - 860 \text{ eV}}{40 \text{ eV}} \right)^2 \right) \quad (3.34)$$

Bei einem Energietransfer von 7% auf die inneren Freiheitsgrade des Clusters ergibt sich die Funktion $F(E^*)$ somit zu:

$$F(E^*) = \frac{1}{2,8 \text{ eV} \cdot \sqrt{2\pi}} \cdot \exp \left(-\frac{1}{2} \cdot \left(\frac{E^* - 60,2 \text{ eV}}{2,8 \text{ eV}} \right)^2 \right). \quad (3.35)$$

Zur Berechnung der benötigten Faltungsintegrale ist es zweckmässig, die in Abbildung 3.10

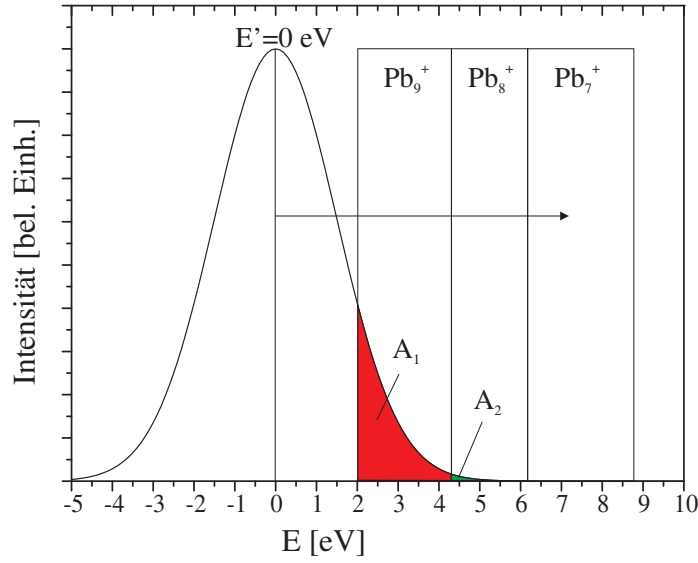


Abbildung 3.11: Berechnung des Faltungsintegrals für $E^* = 0$ eV. Es ergeben sich im Wesentlichen zwei Spezies in den Massenspektren, deren Intensitäten durch die Flächen A_1 bzw. A_2 bestimmt sind.

dargestellten Rechteckfunktionen durch die Differenz zweier Stufenfunktionen $\Theta(E_{0,M})$ und $\Theta(E_{0,M+1})$ darzustellen, wobei die Sprungwerte $E_{0,M}$ und $E_{0,M+1}$ der Tabelle 3.1 entnommen werden können. Gleichung 3.33 lässt sich nun folgendermaßen umformen:

$$I(E^*) = \int_{-\infty}^{\infty} F(E^* - E^{*'}) \cdot \Theta(E_{0,M}) dE^{*'} - \sum_{j=1}^{9-M} \int_{-\infty}^{\infty} F(E^* - E^{*'}) \cdot \Theta(E_{0,M+j}) dE^{*'} \quad (3.36)$$

Die Integrale der einzelnen Summanden aus 3.36 entsprechen Fehlerfunktionen $\text{erf}(E^*)_M$ gegeben, deren Form von der Gaußfunktion $F(E^*)$ und der Summe der Schwellenenergien $E_{0,M}$ abhängt.

$$\text{erf}(E^*)_M = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \int_0^{E^*} \exp\left(-\frac{1}{2} \cdot \left(\frac{E^{*'} - \sum E_{0,M} \text{ eV}}{2,8 \text{ eV}}\right)^2\right) dE^{*'} \quad (3.37)$$

Die Intensität $I(E)$ für ein Fragmention ergibt sich damit zu:

$$I(E^*)_{\text{rel.}} = \text{erf}(E^*)_M - \sum_{j=1}^{9-M} \text{erf}(E^*)_{M+j}. \quad (3.38)$$

Wie stark der Einfluß der einzelnen Summanden bei einer Kollisionsenergie ist, wird durch die Breite der Anfangsenergieverteilung der Cluster und die Dissoziationsschwellen $E_{0,i}$ bestimmt. In Abbildung 3.11 ist am Beispiel der mittleren Kollisionsenergie $E^* = 0$ eV die

Berechnung der Fragmentionenintensitäten demonstriert. Bei dieser Kollisionsenergie können im wesentlichen nur Pb_9^+ - und Pb_8^+ -Fragmente gebildet werden.

Zur Berechnung der Intensitäten der Ionen, die bei einer mittleren Kollisionsenergie von 0 eV ($\sigma(E_{\text{Koll}}) = 40$ eV) im Massenspektrum gefunden werden können, müssen die zwei Fehlerfunktionen $\text{erf}(E^*)_1$ - $\text{erf}(E^*)_2$ berücksichtigt werden.

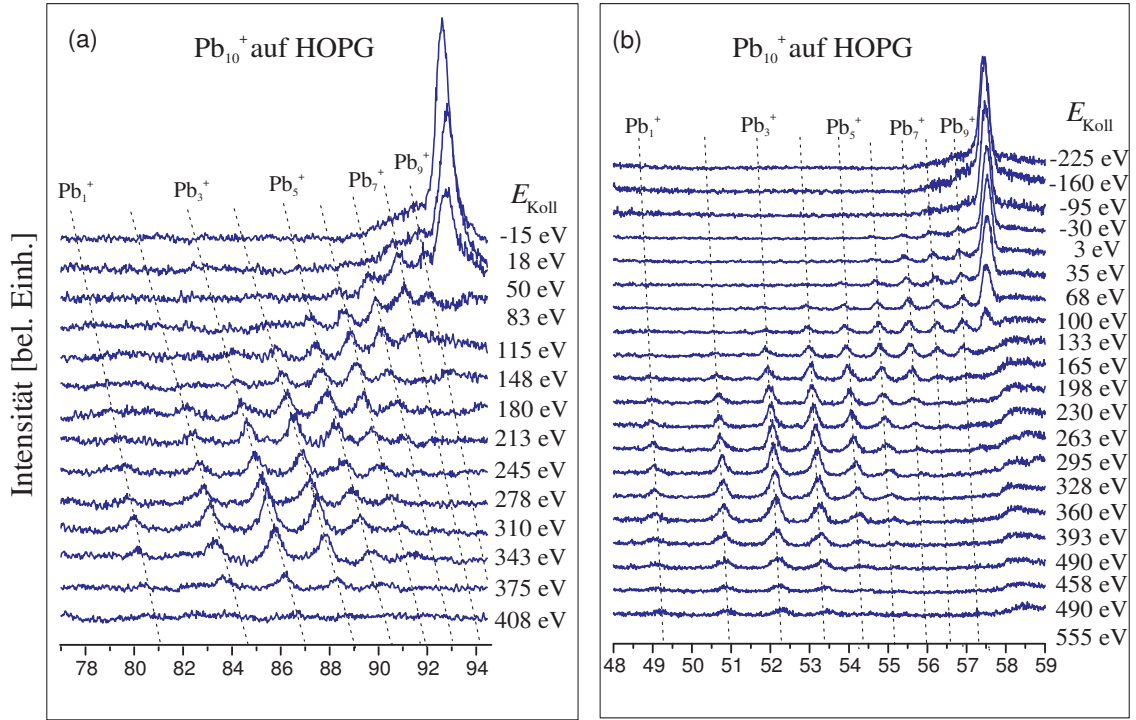


Abbildung 3.12: Zwei Sätze von Fragmentionenmassenspektren von Pb_{10}^+ -Clusterionen als Funktion der mittleren Kollisionsenergie bei der Kollision mit einer HOPG-Oberfläche. Sie unterscheiden sich in der Breite der kinetischen Energieverteilung der Cluster, welche ± 60 eV(a) und ± 110 eV(b) betragen. Die Anzahl der Mittlungen betrug 256.

Die Intensität der Pb_8 -Kationen entspricht der Fläche A_2 , die Intensität der Pb_9 -Kationen der Fläche A_1 . Während sich der Wert der Pb_8^+ -Intensität somit direkt aus der Fehlerfunktion $\text{erf}(E^*)_2$ ergibt, muss A_2 als Differenz der beiden Integrale $\text{erf}(E^*)_1$ und $\text{erf}(E^*)_2$ berechnet werden.

Zur Berechnung der kompletten $I(E^*)$ -Funktionen muss der Vorgang für jeden möglichen E^* -Wert der Energieverteilung wiederholt werden.

Anhand des Auswertungsbeispiels kann leicht abgeleitet werden, welchen Einfluß die Standardabweichung σ der Energieverteilungsfunktion der Clusterionen auf das Aussehen der Massenspektren hat. Bei einer breiteren Energieverteilung könnten weitere Fragmentationskanäle, also Kanten von neuen Rechteckfunktionen, erreicht werden. Deshalb enthalten Spektren bei gleicher mittlerer Kollisionsenergie und breiterer Anfangsenergieverteilung mehr

Fragmentationen. Dieses Verhalten wurde durch die Messung eines weiteren Datensatzes für Pb_{10}^+ bestätigt. In Abbildung 3.12 wird der Datensatz aus Abbildung 3.1 (a) einem mit breiterer Energieverteilung ($2550 \text{ eV} \pm 110 \text{ eV}$) aufgenommenen (b) gegenüber gestellt.

Die SID-Spektren unterscheiden sich in drei wichtigen Punkten. Während die übertragene Energie E^* bei der schmalen Energieverteilung erst bei einer mittleren Kollisionsenergie von 18 eV ausreicht um erste Fragmente zu bilden, wird die Schwellenenergie mit breiterer Energieverteilung bereits bei einer mittleren Kollisionsenergie von -30 eV auf einen Teil der Cluster übertragen. Bei ähnlichen mittleren Kollisionsenergien treten im Spektrum mit größerer Energiebreite mehr Fragmentationen auf. Bei 83 eV (a) sind fünf Fragmentationen detektiert worden, bei 68 eV (b) sind es bereits die ersten sieben Ionen. Die vollständige Implantation der Cluster ist bei niedriger Energiebreite mit $\pm 60 \text{ eV}$ bei bereits 408 eV erreicht, bei einer Verteilung von $\pm 110 \text{ eV}$ werden Kollisionsenergien von 555 eV benötigt.

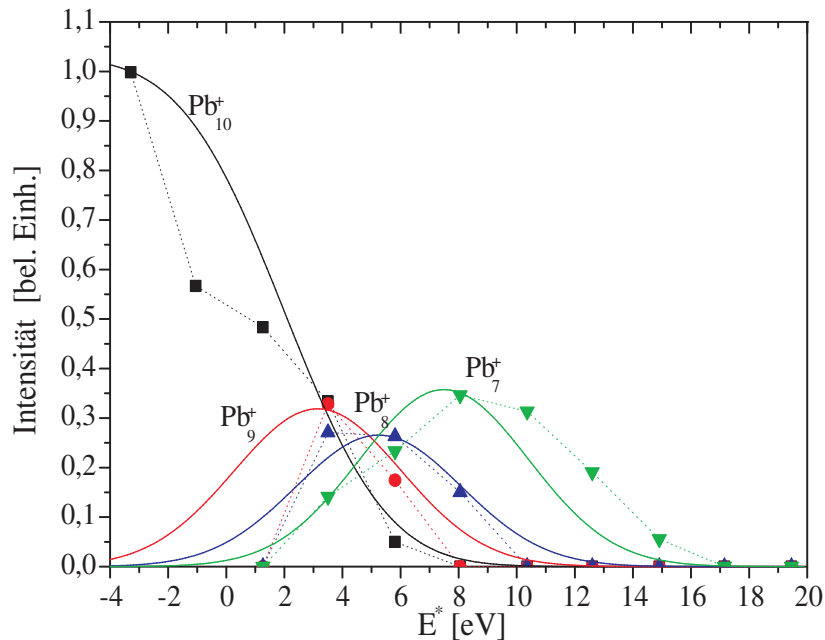


Abbildung 3.13: Vergleich der simulierten und gemessenen Daten für die Bleiclusterionen Pb_N^+ $N = 10$ bis 7 des SID-Datensatzes aus Abbildung 3.1

Nach Einbeziehung der Anfangsenergieverteilung der Cluster können die Intensitäten der SID-Massenspektren nun quantitativ berechnet werden. In Abbildung 3.13 sind die kalkulierten Intensitätsverläufe der Bleiclusterspezies Pb_N^+ mit $N = 10$ bis 7 mit den Messdaten aus Abbildung 3.4 verglichen, dabei beträgt E^* gleich 7%. Für die simulierten Daten wurden für den Vergleich die Intensitäten des Mutterions berücksichtigt. Dabei wurde angenommen, dass die Gesamtfragmentationenausbeute $G(E_{\text{Koll}})$ im Energiebereich von etwa 50 eV bis 300 eV konstant ist.

Die Ergebnisse der durchgeführten Berechnungen auf Grundlage der sequentiellen Abspaltung einzelner neutraler Bleiatome stimmen für die dargestellten Fragmentspezies gut mit den Messdaten überein. Es kann festgestellt werden, dass die Cooksauswertung für die ers-

ten vier Bleicluster der Zerfallskaskade mit dem kinetischen Modell und der RRK-Rechnung konsistente Ergebnisse liefert. Das entwickelte Modell ist nicht nur in der Lage zu erklären, warum mit zunehmender Kollisionsenergie immer kleinere Clusterfragmentspezies die Massenspektren dominieren, sondern gibt auch die Bereiche in denen die Ionen auftreten richtig wieder.

Da die Rechteckfunktionen schmäler als die Anfangsenergieverteilung der Cluster ist, werden in dem durchgeführten Experiment die Intervalle, in denen eine Clusterspezies Pb_N^+ mit $N = 10$ bis 7 auftritt, sehr stark durch $F(E_{\text{kin}})$ bestimmt.

Die durchgeführten Berechnungen bestätigen die von Majumder und Rajesh vorhergesagten Bindungsenergien der Bleicluster Pb_N^+ mit $N = 10$ bis 7, da diese die Lage der Intensitätsmaxima im untersuchten Kollisionsenergiebereich bestimmen. Allerdings ist die Energieauflösung zu gering, um zu einem harten Test für die quantenmechanischen Rechnungen zu werden. Hierfür müsste die Auflösung etwa um einen Faktor 10 verbessert werden. Vergleicht man jedoch die Abbildung 3.12.a und 3.12.b untereinander sieht man, dass das Signal/Rausch-Verhältnis bereits bei einer Verbesserung der Auflösung um einen Faktor 2 bis 3 sehr deutlich schlechter wird.

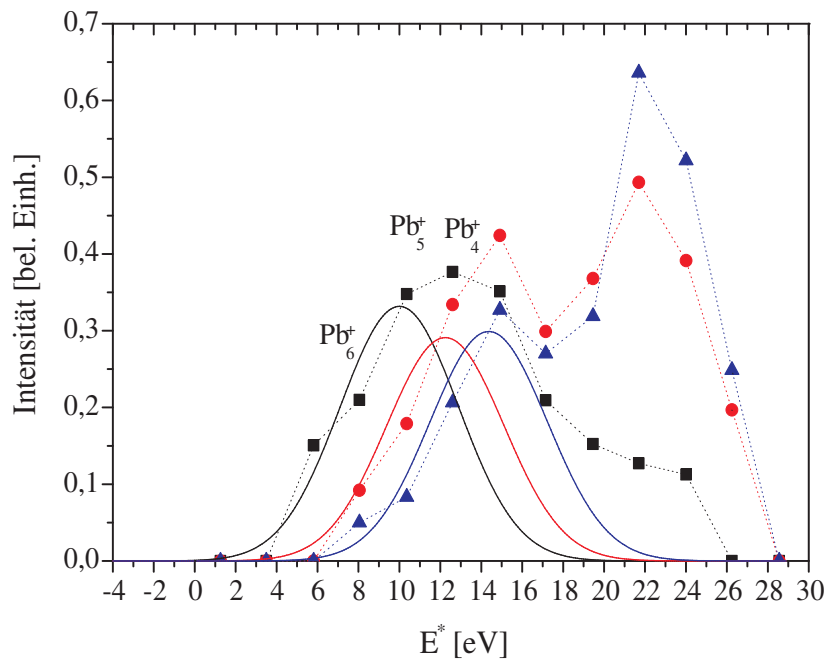


Abbildung 3.14: Vergleich der simulierten und gemessenen Daten für die Bleiionen Pb_N^+ $N = 4$ bis 6 des SID-Datensatzes aus Abbildung 3.1

Ein ganz anderes Bild zeigt sich, für die Bleiclusterspezies die im Bereich größerer Kollisionsenergien auftreten. In Abbildung 3.14 sind die Ergebnisse der Berechnungen für die Ionen Pb_N^+ mit $N = 6$ bis 4 den Messdaten gegenübergestellt.

Für diese Ionen wurde eine starke Abweichung der Messdaten von dem simulierten Verlauf gefunden. Dabei stimmen sowohl die Energiebereiche, in denen die Cluster auftauchen sollten,

als auch die gefundenen Maxima nicht mit den Messungen überein. Die Intervalle in denen die Fragmentionen Pb_N^+ mit $N = 6$ bis 4 auftreten, sind nun deutlich größer, als die durch die Energieverteilung vorgegebene Breite. Diese Effekte können nur durch zusätzlichen Bildungschanäle, wie etwa durch die Multifragmentation des Pb_{10}^+ -Mutterions, erklärt werden. Gibt es einen zweiten Bildungschanal für ein Fragment, so verbreitert sich das Kollisionsenergieintervall indem das Fragmention auftritt entsprechend. Außerdem kann ein weiteres Maximum auftreten.

Das erstellte Bild bestätigt trotzdem die Verlässlichkeit der Cooksauswertung, da die ansteigenden Flanken der Intensitätsverteilung mit der Simulation gut übereinstimmen. Die gemessenen Flanken sind ebenso wie die theoretisch ermittelten Werte durch die Energieschwellen E_0 , die Breite der Energieverteilung der Cluster und die in die inneren Freiheitsgrade der Cluster transferierte Energie E^* festlegt.

Die zweiten Maxima der bimodalen Intensitätsverteilungen sind zusätzlich stark durch die auftretenden Cluster-Oberflächen-Wechselwirkungen, wie die Oberflächenionisation und die Clusterimplantation beeinflusst. Da die Oberflächenionisation von der Größe der Clusterfragmente abhängt, ist es schwierig abzuschätzen, welchen Einfluss dieser Effekt auch auf die ersten Maxima der Ionen Pb_N^+ mit $N = 6$ bis 4 hat.

Der Vergleich der simulierten Daten mit den Messwerten hat gezeigt, dass eine quantitative Beschreibung der Experimente im niederenergetischen Kollisionsenergiebereich möglich ist, und dort die Intensitäten maßgeblich durch die sequentielle, unimolekulare Fragmentation bestimmt werden. Damit konnten die von Rajesh und Majumder berechneten Dissoziationsenergien für die Fragmentionen Pb_N^+ mit $N = 9$ bis 4 bestätigt werden. Da im höherenergetischen Bereich bei der Kollision mit HOPG zusätzliche Entstehungskanäle für die Pb_{10}^+ -Fragmente existieren, sind für die komplette Modellierung weitere Experimente notwendig.

Im letzten Abschnitt der Intensitätsanalyse der Fragmente wird der Einfluss weiterer Dissoziationskanäle auf die SID-Massenspektren des $\text{Pb}_{10}^+/\text{HOPG}$ -Systems diskutiert.

3.1.8 Die Bedeutung weiterer Fragmentationskanäle

Mit der unimolekularen sequentiellen Abspaltung neutraler Atome können die Fragmentationsprozesse des Pb_{10}^+ im niederenergetischen Kollisionsenergiebereich bis zu Kollisionsenergien von $E_{\text{Koll}} = 150$ eV quantitativ gut beschrieben werden. Bei größeren Energien stößt das Modell jedoch an seine Grenzen.

Ein Grund dafür ist, dass das verwendete Modell nur einen Grenzfall für die vollständige Beschreibung der Fragmentationsprozesse darstellt. Bei einer vollständigen Behandlung der Fragmentation sind für die angeregten Cluster bei einer Kollisionsenergie E_{Koll} eigentlich alle Kanäle, die zu einer Dissoziation führen, zu berücksichtigen. Jeder dieser Fragmentationskanäle ist dann durch eine Schwellenenergie $E_{0,J}$ und eine von der Kollisionsenergie abhängige Geschwindigkeitskonstante $k_{0,J}^*(E_{\text{Koll}})$ charakterisiert.

Im Falle des Bleidekamerions hat der Kanal, der die sequentielle Fragmentation einleitet, die niedrigste Schwellenenergie $E_{0,1}$ und damit auch im Bereich kleiner Kollisionsenergien die größte Geschwindigkeitskonstante $k_{0,1}^*$. Gilt $k_{0,1}^* \gg k_{0,J}^*$ für alle $J \neq 1$, dann können die restlichen Fragmentationskanäle in diesem Kollisionsenergiebereich bei der kinetischen Beschreibung vernachlässigt werden. Diese Näherung ist richtig, solange die transferierte Energiemenge geringer ist, als die Energieschwelle des nächsthöheren Fragmentationskanals $E^* < E_{0,2}$ und auch dann noch ausreichend gut, wenn das zugehörige $k_{0,J}^*$ kleiner ist als $1/t_{\text{exp}}$. Steigt die Geschwindigkeitskonstante für den zweiten Kanal jedoch viel stärker mit E^* an, sodass Sie nicht mehr gegenüber $k_{0,1}^*$ vernachlässigt werden darf, muss eine Kinetik für Parallelreaktionen angesetzt werden.

Gilt die Annahme, dass die Schwellenenergien $E_{0,J}$ gleich den Dissoziationsenergien sind, kann das Problem anhand der RRK-Theorie und der Daten von Majumder und Rajesh analysiert und zumindest qualitativ diskutiert werden. In Kapitel 3.1.1 wurde erklärt, dass bei größeren Kollisionsenergien Fragmentationskanäle mit $E_{0,J} > E_{0,1}$ aufgrund eines stärkeren Entropieeinflusses begünstigt sein können, sodass für große Energien $k_{0,J}^* > k_{0,1}^*$ werden kann. Der Einfluss der Entropie wird im einfachsten Fall in der RRK-Theorie durch den Symmetriefaktor $g_{N,M}$ berücksichtigt (vgl. Kapitel 3.1.6). Je größer $g_{N,M}$ für einen Fragmentationskanal ist, umso mehr Möglichkeiten gibt es für den Zerfall des angeregten Clusterions und umso größer ist die Entropie des Übergangszustandes während der Zerfallsreaktion.

In Abbildung 3.15 ist daher exemplarisch gezeigt, wie die Geschwindigkeitskonstanten $k_{0,1}^*$ und $k_{0,6}^*$ für den Zerfall des Pb_{10}^+ bei der Atomabspaltung und der Hexamerabspaltung von der Kollisionsenergie abhängen.



Der erste Kanal hat eine Energieschwelle von $E_{0,1} = 2,0$ eV während für die Hexamerabspaltung eine höhere Schwelle von $E_{0,6} = 3,5$ eV existiert. Aus diesem Grund ist $k_{0,1}^*$ bereits oberhalb von $E_{\text{Koll}} = 28,5$ eV von Null verschieden, während $k_{0,6}^*$ erst oberhalb von $E_{\text{Koll}} = 50$ eV ansteigt. Dabei wurde wieder angenommen, dass 7% der Kollisionsenergie als Anregungsenergie zur Verfügung steht. Bei $E_{\text{Koll}} = 50$ eV ist $k_{0,1}^*$ mehr als 10^5 mal größer $k_{0,6}^*$.

Die Atomabspaltung ist deutlich gegenüber der Hexamerabspaltung begünstigt. Aufgrund der unterschiedlichen Symmetriefaktoren $g_{N,M}$, $g_{10,1} = 10$ und $g_{10,6} = 210$, ändert sich das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten jedoch mit ansteigender Anregungsenergie des Clusterkations. Bei etwa 190 eV sind $k_{0,1}^*$ und $k_{0,6}^*$ gleich groß und die Fragmentationskanäle für das Schicksal der Pb_{10}^+ -Cluster sind gleich wichtig. Oberhalb dieser Kollisionsenergie begünstigt der Entropieeffekt dann den höherenegetischen Fragmentationskanal der Hexamerabspaltung. Die Betrachtung weiterer Fragmentationskanäle verläuft analog, d.h. für große Kollisionsenergien wird der Entropieeinfluss immer bedeutender.

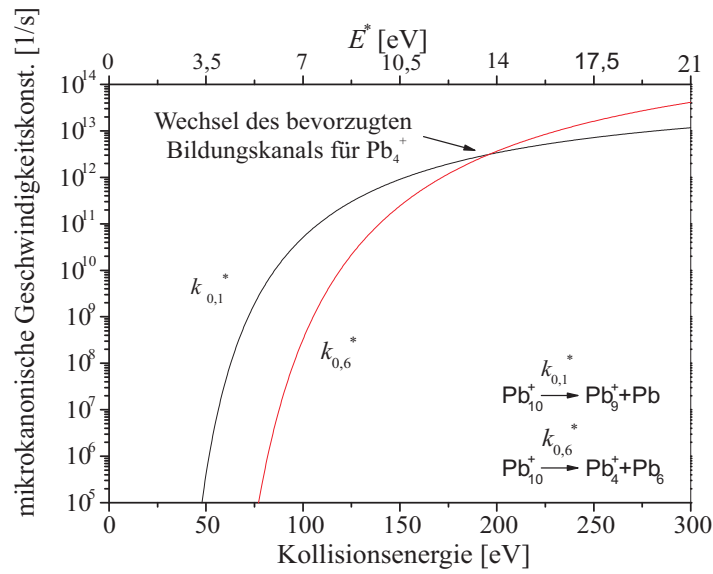


Abbildung 3.15: Logarithmische Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten $k_{0,1}^*$ und $k_{0,6}^*$ für den Zerfall des Kations des Bleidekamers.

Experimentell ist es schwierig herauszufinden, wann die Annahme $k_{0,1}^* \gg k_{0,J}^*$ für alle $J \neq 1$ versagt, da gleiche Fragmentationen, die über einen anderen Dissoziationskanal, als dem des sequentiellen Zerfalls gebildet werden, in den Massenspektren nicht direkt von denen aus der sequentiellen Fragmentation zu unterscheiden sind. Die Entwicklung eines Modells zur quantitativen Beschreibung des Problems ist mit den vorliegenden Fragmentationsspektren des Pb_{10}^+ somit nicht möglich. Hinzu kommt, dass für eine umfassende Modellierung bei großen Kollisionsenergien die genauen Fragmentationskanäle und die zugehörigen Energieschwellen $E_{0,J}$ bekannt sein müssten.

Für den Nachweis eines Mechanismuswechsels bleiben nur indirekte Hinweise, wie etwa die Intensitätsmaxima der Pb_4^+ - und Pb_5^+ -Fragmente, die außerhalb des für die sequentielle Fragmentierung erwarteten Energiebereich auftreten und die ungewöhnlich breiten Kollisionsenergieintervalle in denen diese Fragmentationen erscheinen.

In anderen SID-Experimenten mit Antimon/HOPG wurde ein verändertes Flugzeitenverhalten für die durch Multifragmentation entstehenden Fragmente diskutiert. Für die Blei-clusterionen war ein ähnliches Verhalten zu erwarten, da Ionen, die nicht der sequentiellen

Reaktionskaskade entspringen, direkt vor der Probenoberfläche entstehen sollten und somit eine größere Beschleunigung zum Detektor erfahren als Ionen aus der Fragmentationskaskade. Wodurch kürzere Flugzeiten für die Fragmente resultieren sollten.

Interessant ist, dass bei der untersuchten Bleispezies in der Tat für die Pb_4^+ - und Pb_5^+ -Fragmente Flugzeitveränderungen nachgewiesen werden konnten. Da das Quadrat der reziproken Flugzeiten t^{-2} der Clusterbruchstücke einer bestimmten Ionenmasse M_N , einheitlicher Ladung e und einer Flugstrecke der Länge s nach Gleichung 3.40 proportional zur der an der HOPG-Probe anliegenden Beschleunigungsspannung ist:

$$t^{-2} = \frac{2 \cdot e}{M_N \cdot s^2} \cdot U_{\text{Probe}}, \quad (3.40)$$

wird in Abbildung 3.16 das Quadrat der entsprechenden Flugzeit t^{-2} für die Pb_4^+ - und Pb_5^+ -Ionen gegen U_{Probe} aufgetragen. Es ergeben sich für beide Ionen zwei Energiebereiche, in denen sich die lineare Abhängigkeit widerspiegelt.

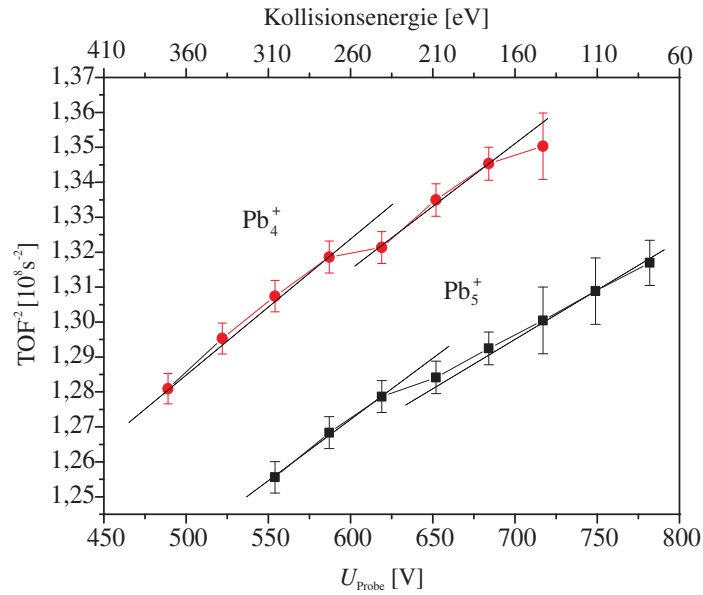


Abbildung 3.16: Auftragung des reziproken Quadrats der Flugzeiten für Pb_4^+ und Pb_5^+ , die bei der Kollision von Pb_{10}^+ mit HOPG entstehen, gegen die Beschleunigungsspannung die an der HOPG-Probe anliegt. Bei einer Energiebreite der kinetischen Energie von $\Delta E_{\text{kin}} = 120$ eV können ein hochenergetischer und ein niederenergetischer Bereich unterschieden werden, die jeweils Gleichung (3.40) erfüllen.

Bei ansteigenden Kollisionsenergien macht sich jedoch ein Sprung in dem Flugzeiten bemerkbar, d.h. die Flugzeiten nehmen sprunghaft ab. Die Flugzeitenänderung beträgt bei $E_{\text{Koll}} = 260$ eV für Pb_4^+ etwa $300 \text{ ns} \pm 150 \text{ ns}$ und für Pb_5^+ bei $E_{\text{Koll}} = 210$ eV etwa $150 \text{ ns} \pm 100 \text{ ns}$. Die großen Unsicherheiten resultieren aus den großen Peakbreiten im Massenspektrum.

Der Sprung in den Flugzeiten deutet auf einen Wechsel im Fragmentationsmechanismus hin. Bei der Diskussion der Flugzeitenänderung darf allerdings nicht vernachlässigt werden, dass sich mit zunehmender Kollisionsenergie auch der Bildungsort der Fragmentionen aufgrund der Erhöhung der Geschwindigkeitskonstanten k_M^* in Richtung Oberfläche verschiebt. Für das SID-Experiment berechnete Geschwindigkeitskonstanten zeigen, dass die k_M^* 's sehr groß werden können. Deswegen können über diesen Kanal gebildete Fragmentionen ebenfalls sehr nah an der Oberfläche entstehen. Mit Abbildung 3.17 können die Bildungszeiten t_r , die sich aus der RRK-Theorie ergeben für Pb_4^+ aus Pb_{10}^+ für die Hexamerabspaltung bei $E_{\text{Koll}} = 210$ eV und die Bildung über die sequentielle Abspaltung bei $E_{\text{Koll}} = 190$ eV und bei $E_{\text{Koll}} = 210$ eV von neutralen Atomen verglichen werden.

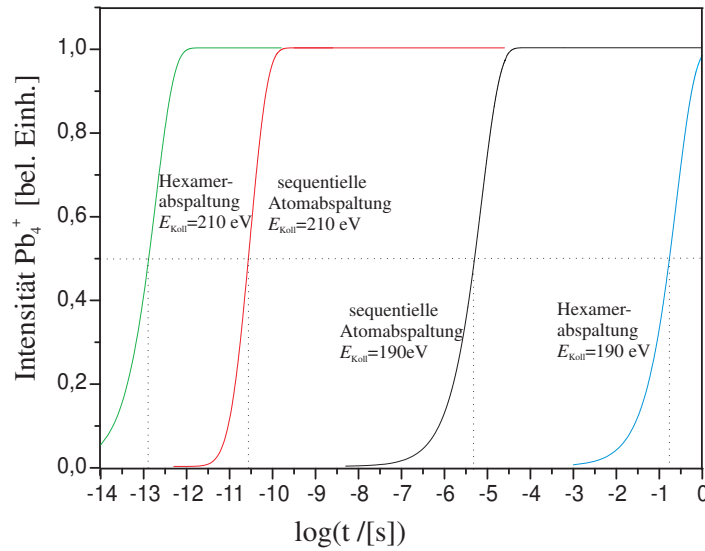


Abbildung 3.17: Vergleich der Bildungszeiten für Pb_4^+ über die sequentielle Atomabspaltung bei $E_{\text{Koll}} = 190$ eV und $E_{\text{Koll}} = 210$ eV und die Hexamerabspaltung bei $E_{\text{Koll}} = 210$ eV.

Durch Erhöhung der Kollisionsenergie von E_{Koll} von 190 eV auf 210 eV wird die Zeit t_r bei der die Hälfte der maximalen Anzahl von Bleitetrameren gebildet ist von $5,0 \cdot 10^{-6}$ s auf $2,5 \cdot 10^{-11}$ s verschoben. Die Zeit für die Bildung der gleichen Menge an Pb_4 -Kationen über die bei der höheren Kollisionsenergie begünstigte Hexamerabspaltung beträgt bei $E_{\text{Koll}} = 210$ eV allerdings nur noch $1,6 \cdot 10^{-13}$ s. Dieses Bild zeigt somit, dass die beiden untersuchten Effekte die Flugzeiten in die richtige Richtung verschieben und somit zu Erklärung der Flugzeitenänderung herangezogen werden können. Allerdings wird durch die Überlagerung der Effekte auch eine quantitative Diskussion der Ergebnisse erschwert.

Für eine eindeutigere Diskussion des beobachteten Sprungs in der Flugzeit ist deswegen eine Messung mit kleinerer Energiebreite, geringerer Peakbreite und größeren Intensitäten erstrebenswert.

3.2 Interpretation des Fragmentationsverhalten von kleinen Bleiclustern

Der am Beispiel des Zerfalls von Pb_{10}^+ abgeleitete Mechanismus der sequentiellen, unimolekularen Fragmentation von Clusterionen im niederenergetischen Kollisionsenergiebereich erlaubte neben den Informationen über das Schicksal von Clusterionen beim Aufprall auf eine Oberfläche auch weitere Rückschlüsse. Aus den Intensitätsverläufen der Fragmentationen, die in den Massenspektren im niederenergetischen Kollisionsbereich auftreten, können die Dissoziationsenergien E_0 abgeschätzt werden und besonders stabile Untereinheiten eines Clusters identifiziert werden. Dieses ermöglicht auch eine Analyse der Bindungsverhältnisse innerhalb der untersuchten Clusterspezies und die Diskussion struktureller Eigenschaften.

Im folgenden werden die Fragmentationsmassenspektren von Pb_{13}^+ und Sn_{13}^+ vorgestellt und miteinander verglichen. Diese Gegenüberstellung ist besonders interessant, da Zinn und Blei zur selben Hauptgruppe im Periodensystem gehören. Bei Blei handelt es sich um ein typisches Metall, während Zinn bei Normaldruck in einer grauen halbmolekularen Modifikation (α -Zinn) und in einer silbrig-weißen metallischen Modifikation (β -Zinn) vorkommt.

Die Diskussion von Struktur und Bindungscharakter der Blei- und Zinncluster wird nach der Besprechung der Pb_{13}^+ - und Sn_{13}^+ -Daten vertieft. Hierbei werden die Fragmentationsmassenspektren für $\text{Pb}_N^+/\text{HOPG}$ und $\text{Sn}_N^+/\text{HOPG}$ mit $N = 2$ bis 20 und Ergebnisse aus weiteren Experimenten mit Clustern der Elemente der Hauptgruppe IV sowie theoretische Berechnungen zu Strukturen und Bindungsverhältnissen dieser Cluster berücksichtigt.

3.2.1 Vergleich des Fragmentationsverhaltens von Pb_{13}^+ mit Sn_{13}^+

In der Abbildung 3.18 sind die aufgenommenen SID-Massenspektren für Pb_{13}^+ und Sn_{13}^+ mit HOPG für verschiedene Kollisionsenergien dargestellt. Neben den einzelnen Spektren sind in der Abbildung auch die mittleren Einschlagsenergien in eV pro Atom für die Cluster E_{Koll}/N angegeben. Diese Information ist für den nachfolgenden Vergleich von SID-Massenspektren mit verschiedenen Atomzahlen von Bedeutung. Die Breite der Verteilung der kinetischen Energie der Cluster ΔE_{Koll} betrug bei allen Messungen ± 150 eV oder $\Delta E_{\text{Koll}}/N = \pm 11,5$ eV. Für mittlere Kollisionsenergien von bis zu $E_{\text{Koll}}/N = -4,8$ eV pro Atom konnten für Sn_{13}^+ und Pb_{13}^+ lediglich die an der HOPG-Oberfläche reflektierten Mutterionen detektiert werden. Ab $\Delta E_{\text{Koll}}/N = 0,2$ eV tauchten die ersten Clusterbruchstücke in den Spektren auf, da aufgrund der Energiebreite $\Delta E_{\text{Koll}}/N = \pm 11,5$ eV ein Teil der Cluster bereits mit ausreichend hoher Energie die Probe trifft.

Im Bereich, in dem ein unimolekularer Zerfall vorliegt ($E_{\text{Koll}}/N = -0,2$ eV bis 17,7 eV), dominieren beim Sn_{13}^+ das Hexamer- und Heptamerfragmentation die Massenspektren. Für das Pb_{13}^+ ist ähnlich wie beim Pb_{10}^+ eine sequentielle Abspaltung der Atome zu beobachten, so dass bereits in diesem Bereich alle Fragmente Pb_N^+ mit $N = 1$ bis 12 detektiert werden können. Die gemessenen Fragmentationsmassenspektren für Zinn bestätigen das in der Literatur bereits beschriebene und gemessene Verhalten beim Aufprall von Sn_{13}^+ auf HOPG. Die SID-Daten für das Pb_{13}^+ wurden hingegen zum ersten Mal im Rahmen dieser Arbeit aufgenommen.

Aus dem unterschiedlichen Fragmentationsverhalten von Pb_{13}^+ und Sn_{13}^+ kann, mit der SID-

Massenspektrometrie als Sonde für die Bindungsverhältnisse in den Clustern, abgeleitet werden, dass Pb_{13}^+ und Sn_{13}^+ starke unterschiedliche geometrische und elektronische Strukturen aufweisen. So scheinen beim Aufbau von Sn_{13}^+ die Bausteine Sn_6^+ und Sn_7^+ besonders wichtig zu sein, während analoge Untereinheiten für die Struktur von Pb_{13}^+ keine entscheidende Rolle spielen. Genauso, wie bei der Fragmentation von Pb_{10}^+ , ist hier eine Abspaltung einzelner Atome begünstigt.

Durch das vergleichende Experiment kann zusätzlich etwas über die relative Stabilität der Pb_{13}^+ - und Sn_{13}^+ -Cluster ausgesagt werden. Während das Mutterionensignal Pb_{13}^+ nur bis etwa 17,7 eV/Atom beobachtet werden kann, verschwindet das Sn_{13}^+ erst bei größeren Kollisionsenergien. Dieser Effekt könnte durch eine größere Schwellenenergie E_0 für den niederenergetischsten Fragmentationskanal des Sn_{13}^+ erklärt werden.

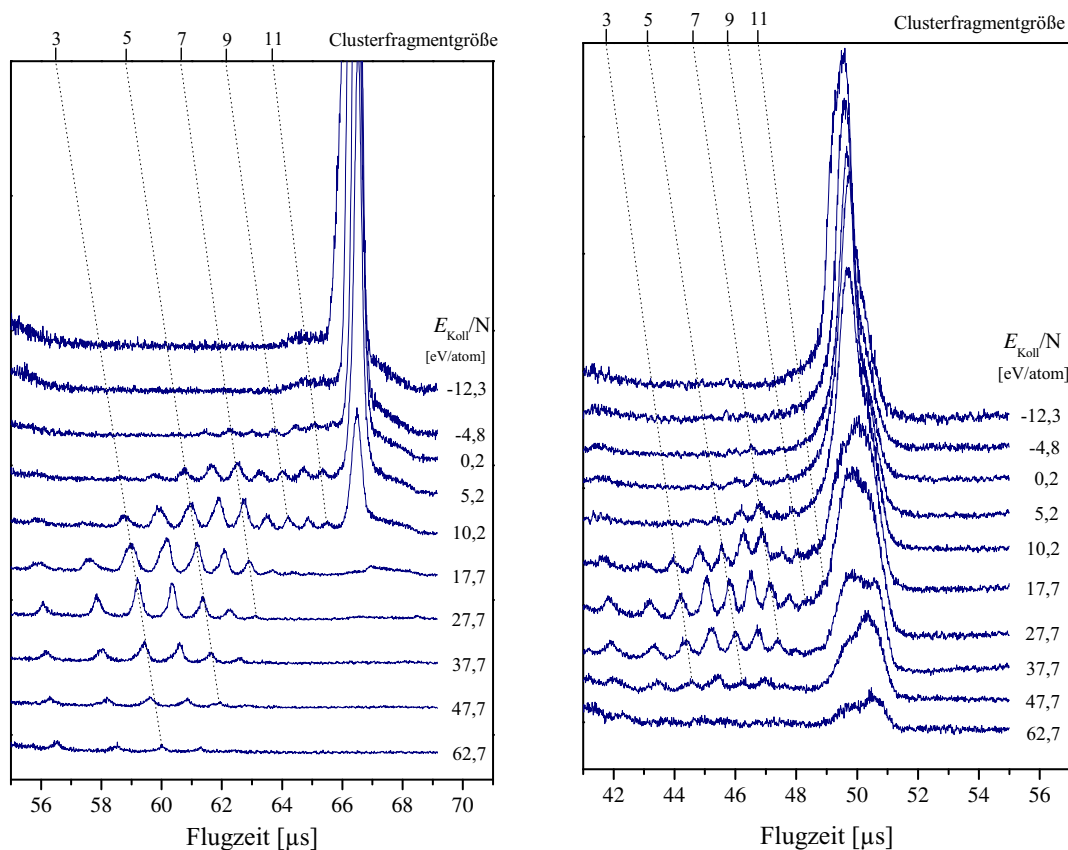


Abbildung 3.18: Fragmentationenspektren von Pb_{13}^+ -Clusterionen und Sn_{13}^+ -Clusterionen auf HOPG.

Da die gemessenen SID-Spektren auf deutliche Unterschiede im Aufbau der Cluster und in den vorkommenden Bindungsverhältnissen hindeuten, werden im folgenden Absatz Ergebnisse aus weiteren Experimenten und theoretischen Arbeiten vorgestellt.

3.2.2 Die Strukturen und Bindungsverhältnisse der Elementcluster von Si, Ge und Sn

Da die Tetrele aufgrund des Nichtmetall-Metall-Übergangs innerhalb der Hauptgruppe VI besonders ineressant sind, gibt es eine Vielzahl an Experimenten und theoretischen Arbeiten, die sich mit der elektronischen und geometrischen Beschaffenheit Elementclustern der Tetrele beschäftigt hat [20, 140, 141]. Dabei geht es darum, die Bindungsverhältnisse zwischen den Atomen in den verschiedenen Clustern in Abhängigkeit von der Atomzahl besser verstehen zu lernen [142–144].

Die Photoionisationsmassenspektroskopie von neutralen Clustern der Elemente Silizium, Germanium und Zinn [145], sowie die Photoelektronenspektroskopie von anionischen Clustern Si_N^- , Ge_N^- und Sn_N^- [93] und die Driftionenmobilitätsmessungen von kationischen Clustern von Si_N^+ , Ge_N^+ und Sn_N^+ [146–148] weisen auf starke strukturelle Ähnlichkeiten zwischen den Elementclustern von Si, Ge und Sn hin. Dieses wird auch durch die Messung der Bindungsenergien von neutralen Si_N - und Sn_N -Clustern bestätigt [144, 149].

Beachtet man die vorhergesagten Strukturen kleiner Cluster, so werden für die Cluster von Silizium, Germanium und Zinn starke strukturelle Gemeinsamkeiten gefunden. Sie alle bevorzugen für $N \leq 35$ elongierte Strukturen [99, 144, 150, 151].

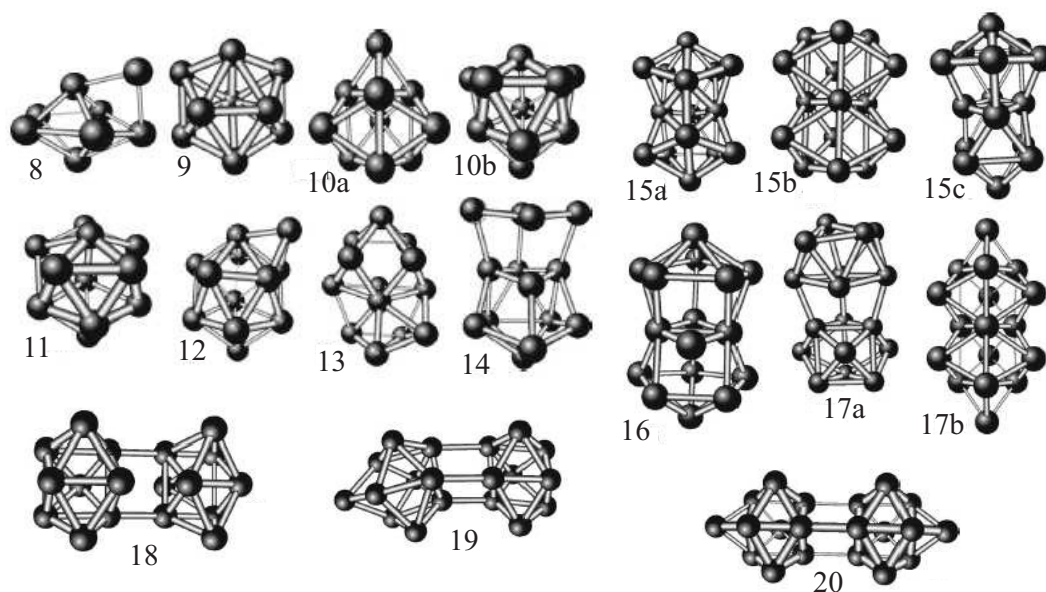


Abbildung 3.19: Berechnete Strukturen von Zinnclustern für Sn_N mit $N = 8$ bis 20. Die Cluster haben dreifach gekappte trigonale Prismen als Grundbausteine [99].

1

Auch wenn die Strukturen der einzelnen Clustergrößen mit N Atomen nicht exakt identisch sind, bilden für Si_N -, Ge_N - und Sn_N -Cluster dreifach überkappte trigonale Prismen (engl.:

¹reprinted figures with permission from [C. Majumder and V. Kumar and H. Mizuseki and Y. Kawazoe, Phys. Rev. B, Vol.64, 233405 (2001)]

tricapped, trigonal prism, TTP) besonders stabile Untereinheiten [99, 144, 150, 151]. Diese Untereinheiten sind bedeutend für die kleinen Cluster, obwohl dieses Strukturmotiv bei den entsprechenden Festkörpern nicht vorliegt.

In Abbildung 3.19 sind beispielhaft die aus Dichtefunktionalrechnungen (DFT-Rechnungen) erhaltenen Strukturen kleiner Zinncluster Sn_N mit $N = 8$ bis 20 dargestellt [99].

Da die TTP-Untereinheiten offensichtlich sehr stabil sind, erreicht die Bindungsenergie pro Atom für kleine Cluster im Bereich von 10 Atom bereits 90% des Wertes des Festkörpers. Daher ändert sich die Bindungsenergie pro Atom bei weiteren Anwachsen der Cluster nicht mehr besonders stark und die Fragmentation in stabile Untereinheiten ist besonders begünstigt. Dieses steht im starken Gegensatz zum Verhalten von Clustern, die aus einfachen Metallen, wie z.B. Aluminium, aufgebaut sind [152]. Für diese Cluster folgt die Bindungsenergie einem einfachen Gesetz, dass die Anzahl der Atome auf der Oberfläche zum Volumen der Cluster berücksichtigt [99], d.h.:

$$E_{\text{Bind}} = E_{\text{Bind},\infty} - \frac{a}{N^{1/3}} \quad (3.41)$$

Ausgehend vom makroskopischen Festkörper wird Parameter a durch die Oberflächenenergie und die Dichte bestimmt. Am einfachsten lässt sich dieses mit Hilfe des Flüssigkeitströpfchenmodells deuten. Dieses Modells sagt für die Cluster kompakte sphärische Strukturen vorher, da die Atome innerhalb des Clusters auf diese Weise ihr chemisches Potenzial minimieren können. Für eine solche Größenabhängigkeit der Bindungsenergien erwartet man, dass die Abspaltung einzelner Atome immer durch den Kanal mit der kleinsten Schwellenenergie bestimmt ist und genau das wurde z.B. bei den SID-Massenspektren von Al_N -Clustern auch beobachtet [152, 153].

3.2.3 Driftmobilitäten und quantenchemische Beschreibung kleiner geladener und neutraler Bleicluster

Die in dieser Arbeit vorgestellten SID-Massenspektren liefern ähnliche Ergebnisse, wie die SID-Untersuchungen von Al_N -Clustern. Aus dieser Beobachtung lässt sich ableiten, dass auch die Bindungsverhältnisse und die Strukturen in den untersuchten Clustern ähnlich sind.

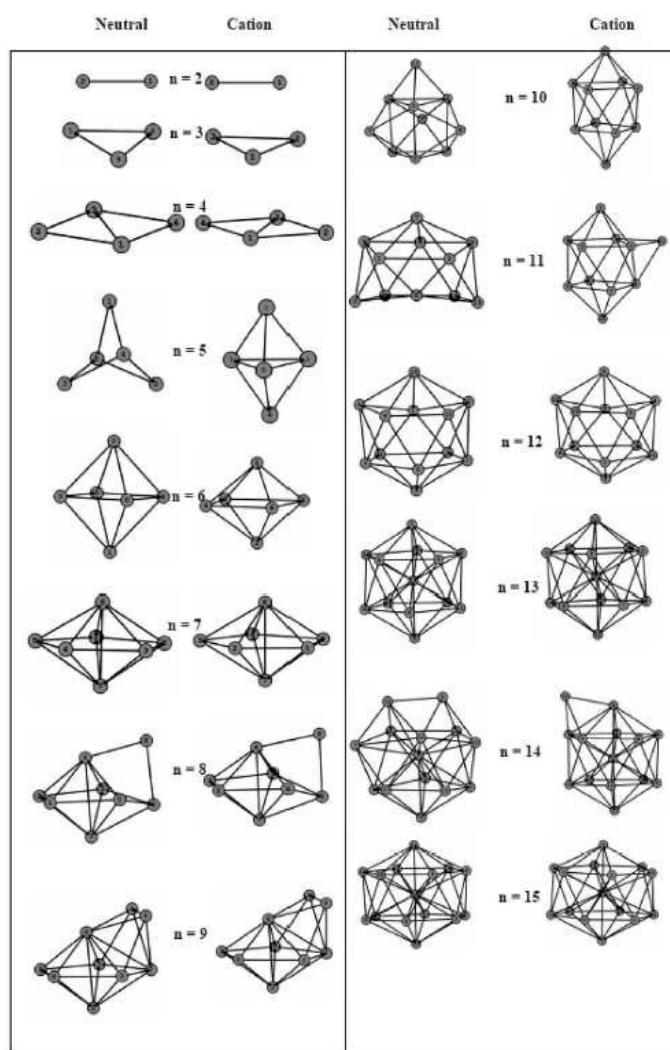


Abbildung 3.20: Berechnete Bleiclusterstrukturen für Pb_N und Pb_N^+ mit $N = 8$ bis 20 aus einer aktuellen theoretischen Arbeit, die skalare relativistische Korrekturen in die Rechnungen für Pb_N -Cluster mit einbezieht [70].

²reprinted figures with permission from [C. Rajesh and C. Majumder, J. Chem. Phys., 126, 244704, (2007)]. Copyright 2007, American Institute of Physics.

Einen weiteren Hinweis auf ein kompaktes Wachstum der Bleicluster lieferten Ionen-Mobilitätsmessungen an Bleiclusterkationen [154] sowie die Photoelektronenspektroskopie von Bleiclusteranionen, bei der eine elektronische Schalenstruktur gefunden wurde [93, 155]. Diese Experimente zeigten somit Ergebnisse, die im Kontrast zu den Ergebnissen für Si_N , Ge_N und Sn_N stehen.

Zusätzlich werden diese experimentellen Ergebnisse durch eine aktuelle theoretische Arbeit, die die Dichtefunktionalrechnungen für Bleicluster erstmalig unter Einbeziehung eines skalar-relativistischen Pseudopotenzials und einer expliziten Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplungseffekte mit bis zu 15 Atomen durchführte, gestützt [70, 156]. Es wurde bestätigt, dass es starke strukturelle Unterschiede zu den leichten Homologen der Tetrele gibt. Die auf diesem Weg von Rajesh und Majumder berechneten Strukturen sind in Abbildung 3.20 dargestellt.

Die Grundzustandsgeometrien für die Bleicluster zeigen nach dieser theoretischen Studie einen langsamen Anstieg der Bindungsenergien pro Atom und kompakte Wachstumsmuster für $N \leq 15$. Im Gegenteil zu den Si_N^+ , Ge_N^+ , Sn_N^+ wurde deswegen erwartet, dass die Dissoziationsmuster von Pb_N -Clusterkationen mit $N \leq 12$ von Atomverlustprozessen dominiert wird [70].

3.2.4 Das Fragmentationsverhalten kleiner Bleicluster Pb_N^+ mit $N = 2$ bis 17

Während für Zinncluster Sn_N^+ mit $N = 3$ bis 20 bereits SID-Massenspektren aufgenommen wurden und für Cluster zwischen 12 und 20 Atomen, die Bildung stabiler Untereinheiten nachgewiesen wurde [61], gab es für die Bleicluster bisher keine analogen Experimente.

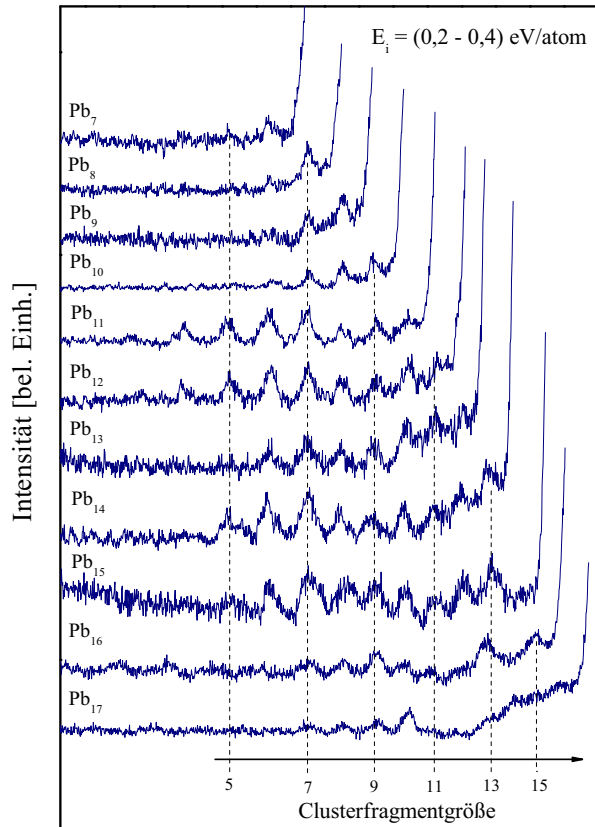


Abbildung 3.21: Auftragung der Fragmentationsmuster der Pb_N^+ -Cluster mit $N = 7$ bis 17 bei Einschlagsenergien von $E_i = 0,2$ bis $0,4$ eV/Atom gegen die Clusterfragmentgröße.

Da die theoretische Studie von Rajesh und Majumder voraussagt, dass bis Pb_{14}^+ Atomverlustprozesse die Fragmentation dominieren sollten und bei Pb_{15}^+ die Abspaltung eines Dimers begünstigt wäre [70], war es interessant nicht nur Bleicluster mit $N \leq 15$ sondern auch z.B. die Bleicluster mit 16 bis 20 Atomen zu studieren. Die Ergebnisse dieser Messungen werden in diesem Kapitel vorgestellt.

In Abbildung 3.21 sind die SID-Spektren der Bleiclusterkationen Pb_N^+ mit $N = 7$ bis 17 bei Kollisionsenergien von $E_{\text{Koll}}/N = 0,2$ bis $0,4$ eV/Atom dargestellt, wobei die Massenspektren nicht gegen die Flugzeiten sondern gegen die Clustergrößen aufgetragen wurden.

Die Fragmentation der Bleiclusterkationen sind für diesen niederenergetischen Kollisions-

energiebereich bis zu einer Größe von 14 Atomen durch Atomverlustprozesse dominiert und eine Abspaltung von spezifischen Untereinheiten wurde, wie auch schon für Pb_{10}^+ und Pb_{13}^+ , nicht gefunden. Aus diesem Verhalten lässt sich für alle untersuchten Bleicluster bis $N=14$ im Gegensatz zu den untersuchten Zinnclustern in diesem Größenbereich ein kompaktes Clusterwachstum ableiten [136, 157, 158].

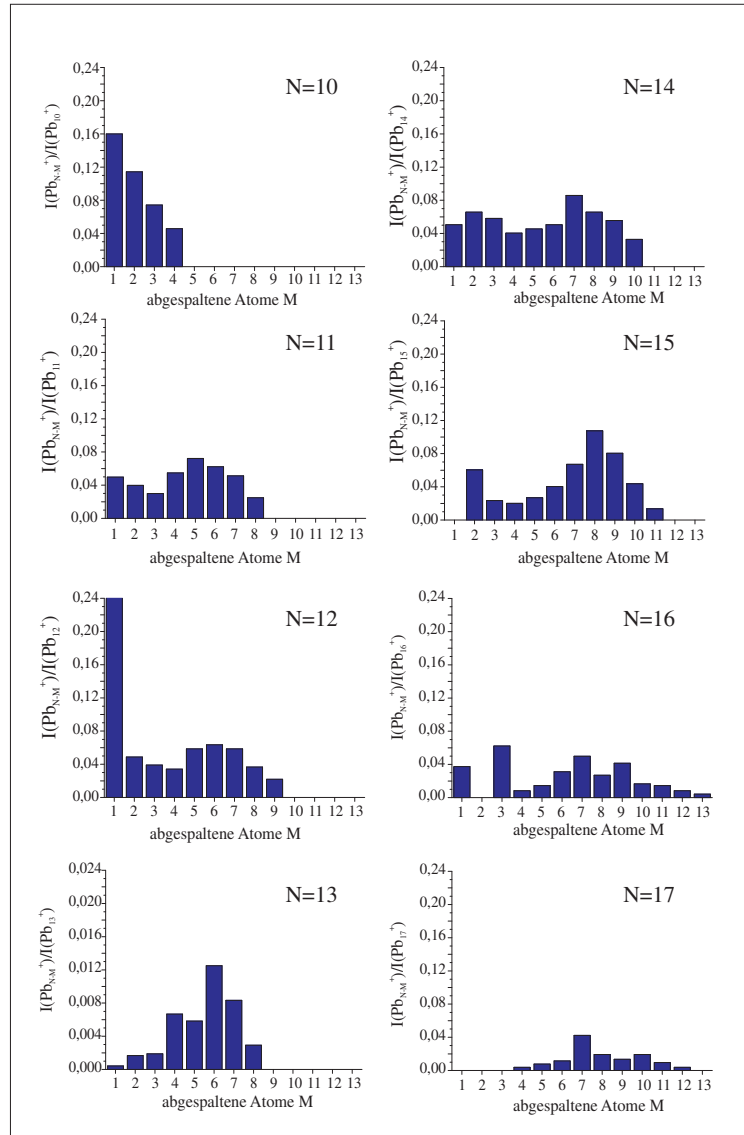


Abbildung 3.22: Die Histogramme der Bleicluster Pb_N^+ mit $N = 10$ bis 17 (ohne Mutterion) bei einer mittleren Kollisionsenergie von 35 eV . Die Intensitäten wurden auf die Intensität der Mutterionen normiert.

Ähnlich aufschlussreich sind die Histogramme der Intensitäten der Pb_N^+ -Cluster mit $N = 10$ bis 17 Atomen aus Abbildung 3.22. Bei einer mittleren Kollisionsenergie von $E_{\text{Koll}}/N = 2,06$ bis $3,50 \text{ eV/Atom}$ lässt sich durch die Auftragung der relativen Intensitäten der Fragmentgrö-

ße gegen die Anzahl abgespaltener Atome ein differenziertes Bild der Fragmentationsprozesse erhalten. Die Intensitäten in den Histogramme wurden jeweils auf das zugehörigen Mutter-signal bezogen. Die Histogramme bestätigen noch einmal eindrucksvoll, dass in den Spektren mit $N = 10$ bis 14 Atomverlustprozesse vorliegen.

Die beobachteten Fragmentationsmuster der Bleiclusterkationen Pb_N^+ mit $N \leq 14$ weisen daher, im Gegensatz zu den entsprechenden Si_N^+ , Ge_N^+ und Sn_N^+ -Clustern, auf ein eher metallisches Verhalten hin [60, 61, 136, 148, 159]. Das Dissoziationsverhalten von Si_N^+ und Ge_N^+ ist geprägt durch die Fragmentation in Hexamere und Heptamere ab einer Größe von acht Atomen, während dies für Sn_N -Cluster erst ab $N > 11$ der Fall ist. Dieses hängt mit dem strukturellen Aufbau dieser Cluster aus stabilen Untereinheiten zusammen, in denen die Atome durch starke gerichtete kovalente Bindungen mit hohen Bindungsenergien aneinander gebunden sind [99, 144, 146, 151].

Bei einer genaueren Betrachtung der Histogramme der Pb_N^+ -Spezies mit $N \geq 15$ Atomen aus Abbildung 3.22 fällt auf, dass eine Änderung des Fragmentationsmusters der Bleicluster ab Pb_{15}^+ auftritt. Für $N = 15$ und 16 wird eine Abspaltung von neutralen Dimeren beobachtet. Während das Pb_{15}^+ dieses direkt abspaltet, verliert das Pb_{16}^+ erst ein neutrales Atom, bevor das Dimer dissoziiert. Das Pb_{17}^+ fragmentiert bevorzugt durch Tetramerabspaltung. Das Auftreten dieser Fragmentationskanäle deutet auf eine erhöhte Stabilität des Pb_{13}^+ hin. Diese Vermutung wird auch durch die um einen Faktor 10 niedrigere absolute Fragmentationintensitäten beim Pb_{13}^+ unterstützt.

Auch ein anderer Baustein der Bleicluster scheint bei den größeren Clusterionen eine wichtige Rolle zu spielen. Die leicht erhöhten Fragmentintensitäten von Pb_7^+ bei $N = 10$ bis 17 deuten auf eine stabile Pb_7^+ -Einheit hin. Das SID-Spektrum des Pb_{17}^+ zeigt zudem eine auffällig hohe Pb_{10}^+ -Intensität. Interessanterweise sind Cluster mit zehn Atomen auch Hauptfragmente bei der Fragmentierung von Si_{17}^+ , Ge_{17}^+ und Sn_{17}^+ . Die größeren Bleiclusterkationen mit $N > 17$ ähneln in ihrem Verhalten stärker den entsprechenden Si_N -, Ge_N - und Sn_N -Kationen. Generell treten die Clusterfragmente mit $N=4,7,10$ und 13 bei Elementen der IV. Hauptgruppe verstärkt in den Vordergrund der Fragmentationsprozesse [61, 148, 159]. Diese Clustergrößen entsprechen denen aus der Literatur bekannten und besonders stabilen Pb_N -Clustern. Die erhaltenen Ergebnisse zur Fragmentation von kleinen Bleiclusterkation mit $N = 2$ bis 20 sind in Tabelle 3.3 zusammengefasst und dort den Ergebnissen einer aktuellen theoretischen Arbeit über Bleicluster [70], sowie den experimentellen und theoretischen Daten für Zinn gegenübergestellt [99]. Die Arbeit von Rajesh et al. [70] berechnete die bevorzugten Fragmentationskanäle mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie unter der Einbeziehung eines skalar-relativistischen Pseudopotenzials für Bleicluster und einer expliziten Berücksichtigung von Spin-Bahn-Kopplungseffekte für die Reaktion:



Wie der Tabelle 3.3 entnommen werden kann, stimmen die Messergebnisse für den gesamten berechneten Bereich von Pb_N^+ mit $N = 2$ bis 15 sehr gut überein.

Leider existieren aufgrund des hohen Rechenaufwands für Bleicluster mit $N \geq 15$ bisher keine theoretischen Ergebnisse mit denen die aufgenommenen SID-Spektren verglichen werden

könnten. Es wäre sicherlich interessant zu sehen, ob mit der von Rajesh et al. angewandten Methode auch die richtigen Fragmentationsmuster für größere Blei- und Zinncluster gefunden werden können.

Tabelle 3.3: Die Tabelle gibt einen Überblick über die theoretischen und gemessenen Hauptfragmentationskanäle für Blei- und Zinncluster mit 2 bis 20 Atomen.

N	Sn		Pb	
	Theorie [61]	Experiment [61]	Theorie [70]	Experiment
2			(1,1)	(1,1)
3	(2,1)		(2,1)	(2,1)
4	(3,1)	(3,1)	(3,1)	(3,1)
5	(4,1)	(4,1), (3,2)	(4,1)	(4,1)
6	(5,1)	(5,1)	(5,1)	(5,1)
7	(6,1)	(6,1)	(6,1)	(6,1), (5,2)
8	(7,1)	(7,1)	(7,1)	(7,1), (6,2)
9	(8,1)	(8,1), (7,2)	(8,1)	(8,1), (7,2)
10	(9,1)	(9,1), (8,2), (7,3)	(9,1)	(9,1), (8,2), (7,3)
11	(10,1)	(10,1), (7,4), (6,5)	(10,1)	(10,1), (9,2), ...
12	(11,1), (7,5), (6,6)	(6,6)	(11,1)	(11,1), (10,2), ...
13	(7,6), (6,7)	(7,6), (6,7)	(12,1)	(12,1), (11,2), ...
14	(7,7)	(7,7)	(13,1)	(13,1), (12,2), ...
15	(8,7), (9,6)	(8,7), (9,6), (7,8)	(13,2)	(13,2), (12,3), ...
16	(9,7), (10,6)	(9,7), (10,6)		(15,1), (13,3), ...
17	(10,7)	(10,7)		(16,1), (15,2), ... (10,7), (13,4)
18	(11,7), (8,10)	(11,7)		(17,1), (16,2), ... (10,8)
19	(10,9)	(9,10), (10,9)		(18,1), (17,2), ... (10,9), (9,10)
20	(10,10)	(10,10)		(19,1), (18,2), ... (10,10), (13,7)

3.3 SID-Spektren von gemischten Tetrelclustern

In den letzten Kapiteln wurden bisher nur Ergebnisse von reinen Clustern besprochen, obwohl sich durch den Einsatz einer Bimetallclusterquelle die Möglichkeit bietet, Nanoteilchen aus mehreren Elementen in unterschiedlichen Zusammensetzungen zu präparieren und gleichzeitig die bei der Deponierung stattfindenden Prozesse zu studieren.

Die Bimetallcluster sind besonders interessant, da sie z.B. als Modelle für Legierungen fungieren [160, 161] oder Proben mit bimetalischen Nanoteilchen bezüglich ihrer katalytischen Eigenschaften untersucht werden können. Dieses wird durch die geringe Anzahl an experimentellen Arbeiten sogar noch interessanter.

Opitz et. al zeigte [104], dass z.B. der Einbau eines einzelnen Molybdänatoms in Sb_{12}^+ und Sb_{10}^+ die Fragmentationsspektren gegenüber den Sb_{13}^+ bzw. Sb_{10}^+ stark beeinflussten. Im hochenergetischen Kollisionsenergiebereich konnte abweichend vom Verhalten der reinen Antimoncluster eine Abspaltung einzelner Antimonatome beobachtet werden.

Eine systematische Untersuchung, bei der Cluster mit den unterschiedlichen Atomen einer Hauptgruppe dotiert wurden, gibt es bisher jedoch nicht. Dabei wären diese Experimente hervorragend geeignet, um z.B. etwas über die kolligativen Eigenschaften der verwendeten Elemente zu lernen oder stabile Bimetallclusterfragmente ohne lange, aufwendige quantenmechanischen Rechnungen durchführen zu müssen, herauszufinden.

Auf diesem Weg eröffnen sich mit der aufgebauten Apparatur somit weitere Untersuchungsmöglichkeiten. Nachdem im letzten Kapitel die Fragmentationsmassenspektren von Zinn- und Bleiclustern vorgestellt und diskutiert wurden und Unterschiede in den strukturellen und elektronischen Eigenschaften bei gleicher Atomzahl festgestellt werden konnten, sollen hier die erstmals gemessene oberflächen-induzierte Dissoziation der Blei-Zinn-Mischcluster Pb_9Sn^+ und Sn_9Pb^+ vorgestellt werden. In Abbildung 3.23 sind die Spektren für Kollisionsenergien pro Atom E_{Koll}/N zwischen -16,0 eV und 55,0 eV dargestellt.

Im Vergleich miteinander weisen die beiden Experimente deutliche Unterschiede in den Fragmentationsmustern auf. In den Spektren der zinnreichen Spezies ist als erstes ein Abspalten des Bleiatoms zu erkennen. Der anschließende Zerfall des Sn_9^+ -Clusterfragments ist durch Atomverlustprozesse bestimmt, wie dieses für die Zinncluster dieser Größe in der Literatur [61] bereits beschrieben ist. Zerfallsprodukte des zinnreichen Sn_9Pb^+ -Clusters, die auf ein erstes Abspalten von Zinn hindeuten, wurden nicht beobachtet.

Das Fragmentationsmuster der bleireichen Pb_9Sn^+ -Cluster hingegen ist komplexer. Es gibt Fragmente, die das Zinnatom noch enthalten und Fragmente, bei denen dieses zuerst abgespalten wurde. Dieses Fragmentationsmuster weist zunächst nicht auf ein bevorzugtes Abspalten eines Zinn- oder Bleiatoms hin. Doch durch einen Intensitätsvergleich der auftretenden Clusterfragmente, die noch das Zinnatom enthalten im Vergleich zu den reinen Bleifragmenten, lässt sich erkennen, dass der Verlust der Bleiatome leicht gegenüber denen des Zinnatoms bevorzugt sein könnte. Die beobachteten Intensitäten spiegeln das erwartete Verhältnis bei Gleichwertigkeit der Bindungen von 9 : 1 nämlich nur schlecht wieder.

Aufgrund der komplizierten Verhältnisse erfordert eine sichere Deutung des beobachteten Fragmentationsmusters eine quantenmechanische Untersuchung der Strukturisomere kleiner Energie der bimetalischen Cluster und weitere experimentelle Daten von gemischten Zinn-Bleiclustern anderer Zusammensetzung.

Die dafür notwendigen Rechnungen sind jedoch aufgrund der Vielfalt der möglicher Struk-

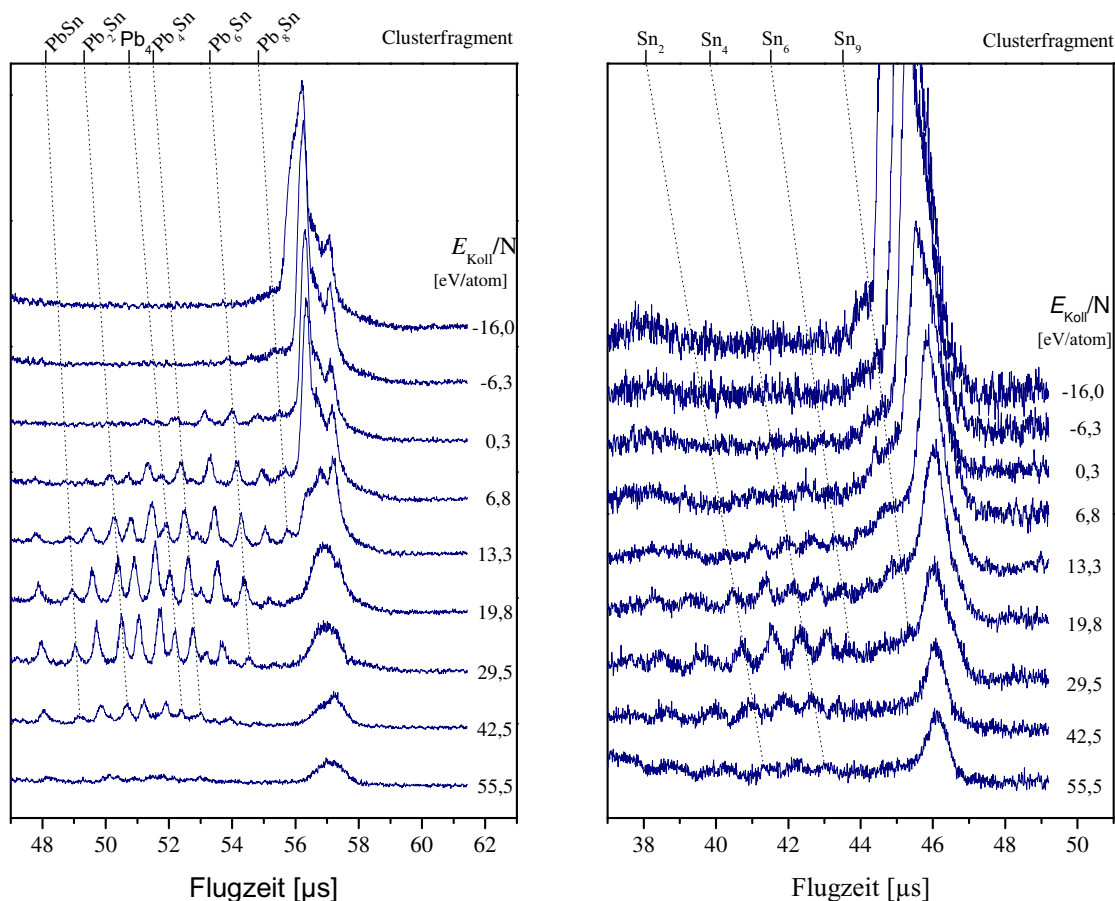


Abbildung 3.23: Fragmentationenspektren von Pb_9Sn^+ - und Sn_9Pb^+ -Clusterionen an HOPG in Abhängigkeit von der Kollisionsenergie pro Atom E_{Koll}/N .

turisomere mit zwei verschiedenen Atomsorten sehr aufwendig. Außerdem muss hier dem Vorgang der Clusterbildung Rechnung getragen werden. In der verwendeten Bimetallclusterquelle wurden zunächst reine Metallcluster erzeugt, bevor die Clusterströme der beiden unterschiedlichen Materialien kurz vor der Expansionsdüse zusammengeführt wurden, sodass sich Bimetallcluster bilden konnten.

Sollte sich aufgrund des Bildungsvorgangs des Sn_9Pb^+ das Bleiatom erst an den Cluster gelagert haben, wenn sich die Struktur des Sn_9^+ mit den relativ starken Bindungen pro Atom bereits ausgebildet hatte, wäre es durchaus möglich, dass das Bleiatom bei der Oberflächen-induzierten Dissoziation aufgrund einer geringen Wechselwirkung mit den Zinnatomen auch als erstes wieder abgespalten würde. Weil die Bildung einer möglicherweise thermodynamisch stabileren Spezies Sn_9Pb^+ kinetisch gehemmt gewesen sein könnte, sind daher weitere SID-Untersuchungen notwendig.

Ein Erklärungsansatz dafür, dass Pb_NSn^+ -Cluster im Spektrum 3.23.a auftreten und keine

Sn_NPb^+ -Cluster im Spektrum aus 3.23.b könnte eine bevorzugte Lokalisierung der Ladung an einem Zinnatom sein. Ob dieser Ansatz jedoch zum richtigen Ergebnis führen kann, ist fragwürdig, da das Ionisierungspotenzial von Zinn nur 0,07 eV unterhalb dem von Blei liegt. Es wäre zumindest spannend die Bimetallcluster direkt durch die Verdampfung einer Pb/Sn-Legierung herzustellen und den Einfluss auf die SID-Massenspektren zu erforschen.

Um weitere Daten zum Fragmentationsverhalten von gemischten Blei-Zinn-Clustern zu erhalten, müssen andere Bimetallcluster mit Hilfe der aufgebauten Clusterapparatur massenselektiert werden. Neben den allgemeinen Schwierigkeiten die gewünschten Clusterspezies mit hinreichend großen Intensitäten zu erzeugen, ist die Clusterapparatur auch aufgrund der Massenauflösung bei der Trennung von Clusterspezies unterschiedlicher Massen limitiert. Angesichts der vielfältigen Kombinationen in denen die Bimetallcluster erzeugt werden, können die Massen einzelner Clusterspezies so dicht beieinander liegen, dass eine Trennung nur durch Erweiterung der Apparatur um einen elektrostatischen Reflektor möglich wäre [66, 162].

4 Zusammenfassung und Ausblick

Mit der aufgebauten Molekularstrahlapparatur konnte am Beispiel von Sn_9Pb^+ und Pb_9Sn^+ erstmalig gezeigt werden, dass auch das Dissoziationsverhalten von legierten Clustern untersucht werden kann. Solche Experimente wären in Zukunft sehr interessant, um auf der Basis von quantenchemischen Ergebnissen die elektronische und geometrische Struktur dieser Bimetallcluster besser verstehen zu lernen. Dabei sind legierte Cluster nicht nur interessante Systeme für die Katalyse, sondern auch Modelle für Legierungsbildung. Die breite Durchstimmmbarkeit der chemischen Zusammensetzung dieser Cluster in der Gasphase ergibt außerdem neue Perspektiven für die Materialsynthese. Allerdings muss für die Realisierung solcher Streu- und Depositionsexperimente das Auflösungsvermögens des Flugzeitmassenspektrometers bei möglichst gleichbleibender Transmission verbessert werden. Dazu könnte man versuchen, das lineare Massenspektrometer zu einem Reflektronflugzeitspektrometer auszubauen. Allerdings ist damit immer ein Verlust an Transmission verbunden und auch der Betrieb der Apparatur wird deutlich verkompliziert. Alternativ könnten man an einen Quadrupolmassenselektor denken, allerdings nimmt hierbei die Transmission empfindlich mit der Clustergröße ab, d. h. bei Bleiclustern wäre die Clustergröße auf maximal 20 Atome beschränkt. Letztendlich muss hier das Experiment zeigen, welcher Aufbau am besten für derartige Experimente geeignet ist. Besonders interessant wäre es, wenn man die reaktiven Streuexperimente durch die Untersuchung der Photo-induzierten Dissoziation (PID) ergänzen könnte. Hierdurch würden sich nicht nur komplementäre Informationen, wie z.B. das Absorptionsspektrum, ergeben, sondern man hätte auch keine Probleme mehr mit der begrenzten Energieauflösung der Apparatur. Dadurch würde sich die Möglichkeit ergeben, das Dissoziationsverhalten in Abhängigkeit der Düsentemperatur, also der ursprünglichen Schwingungstemperatur der Cluster, zu untersuchen, um so z.B. mit der PID als Sonde mehr über temperatur-induzierte Änderungen in der elektronischen und geometrischen Struktur der Cluster zu lernen. Da die Erweiterung der vorhandenen Apparatur für das Studium der Photo-induzierten Dissoziation relativ leicht möglich ist, wäre das sicher ein vielversprechender auch kurzfristig zu realisierender Ansatz. Außerdem ist in Zukunft mit der aufgebauten Apparatur auch die Präparation von Trägern mit kleinen, massenselektierten Clustern möglich, wahlweise mit deponierten oder implantierten Clustern. So könnte z.B. in Abhängigkeit von Clustergröße und Zusammensetzung sowie der Präparationsbedingungen die katalytische Aktivität der präparierten Oberflächen bei einfachen heterogenen Reaktionen unter Beteiligung von gasförmigen Komponenten untersucht werden. Für entsprechende Thermo-desorptionsexperimente steht bereits eine Ultrahochvakuumkammer mit programmierbarer Probenheizung und Quadropul zur Verfügung.

5 Literaturverzeichnis

- [1] H. Haberland, *Clusters of Atoms and Molecules*, Springer Verlag, Berlin, 1. Auflage, 1995.
- [2] H. Haberland, *Gase, Flüssigkeiten, Nanosysteme in Bergmann/Schäfer [78]*, Oldenburg, 3. Auflage, 2006.
- [3] A. W. Castleman und R. G. Keesee, *Science* **241**, 36 (1988).
- [4] A. W. Castleman und K. H. Bowen, *J. Phys. Chem.* **100**, 12911 (1996).
- [5] K. H. Meiwes-Broer, *Clusters of Atoms and Molecules*, Springer Verlag, Berlin, 1. Auflage, 2000.
- [6] S. Bjoernholm, *Contemp. Phys.* **31**, 309 (1990).
- [7] P. Melinon et al., *Int. J. Mod. Phys. B* **9**, 339 (1995).
- [8] T. P. Martin, T. Bergmann, H. Göhlich und T. Lange, *J. Phys. Chem.* **95**, 6421 (1991).
- [9] T. P. Martin, *Phys. Rep.* **273**, 199 (1996).
- [10] P. Jena und A. W. Castleman, *PNAS* **103**, 10560 (2006).
- [11] F. Baletto und R. Ferrando, *Rev. Mod. Phys.* **77**, 371 (2005).
- [12] A. Terasaki, *J. Phys. Chem.* **111**, 7671 (2007).
- [13] H.-J. Freund, *Surf. Sci.* **500**, 271 (2002).
- [14] C. Lemire, R. Meyer, S. K. Shaikhutdinov und H.-J. Freund, *Surf. Sci.* **552**, 27 (2004).
- [15] C. Lemire, R. Meyer, S. K. Shaikhutdinov und H.-J. Freund, *Angew. Ch.* **116**, 124 (2004).
- [16] W. Yamaguchi, K. Yoshimura, Y. Tai, Y. Maruyama, K. Igarashi, S. Tanemura und J. Murakami, *J. Chem. Phys.* **112**, 9961 (2000).
- [17] S. Jing, S. Babcock und D. D. Awschalom, *Science* **271**, 937 (1996).
- [18] A. P. Alivisatos, *Science* **271**, 933 (1996).
- [19] T. Hihara, S. Prokrant und J. A. Becker, *Chem. Phys. Lett.* **294**, 357 (1998).

-
- [20] J. A. Becker, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **38**, 1390 (1997).
- [21] W. A. de Heer, *Rev. Sci. Instr.* **65**, 611 (1993).
- [22] J. H. Sinfelt, *Rev. Mod. Phys.* **51**, 611 (1979).
- [23] N. Magg, J. B. Giorgi und H.-J. F. T. Schroeder, M. Bäumner, *J. Phys. Chem. B* **106**, 8756 (2002).
- [24] J. F. Mahoney, *Int. J. Mass. Spec. Ion Proc.* **174**, 253 (1998).
- [25] S. Abbet, A. Sanchez, U. Heiz, W.-D. Schneider, A. M. Ferrari, G. Pacchioni und N. Rösch, *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 3453 (2000).
- [26] A. Sanchez, S. Abbet, U. Heiz, W.-D. Schneider, H. Häkkinen, R. N. Barnett und U. Landmann, *J. Phys. Chem.* **122**, 9573 (1999).
- [27] P. Fayet, F. Patthey, H.-V. Roy, T. Detzel und W.-D. Schneider, *J. Chem. Phys.* **97**, 8312 (1992).
- [28] U. Heiz, R. Sherwood, D. M. Cox, A. Kaldor und Y. T. Yates, *J. Phys. Chem.* **99**, 8312 (1995).
- [29] C. Binns, *Surf. Sci. Rep.* **44**, 1 (2001).
- [30] H. Haberland, Z. Insepov und M. Moseler, *Phys. Rev. B* **51**, 7428 (1995).
- [31] M. D. Upwards, P. Moriarty, P. H. Beton, S. H. Baker, C. Binns und K. W. Edmonds, *J. Vac. Sci. Technol.* **18**, 2646 (2000).
- [32] L. Bardotti, B. Prével, P. Mélinon, A. Perez, Q. Hou und M. Hou, *Phys. Rev. B* **62**, 2835 (2000).
- [33] J. Tuaille et al., *Phil. Mag. A* **76**, 493 (1997).
- [34] L. Bardotti, P. Jensen, A. Horeau, M. Treilleux und B. Cabaud, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 4694 (1995).
- [35] A. Perez et al., *J. Phys. D* **30**, 709 (1997).
- [36] J. Gspann, *Nucl. Instr. Meth. Res. B* **112**, 86 (1996).
- [37] B. Yoon, V. M. Akulin, M. d. F. Ph. Cahuzac, F. Carlier, A. Masson, C. Mory, C. Colliex und C. Bréchnac, *Surf. Sci.* **443**, 76 (1999).
- [38] C. L. Cleveland und U. Landmann, *Science* **257**, 355 (1992).
- [39] H.-P. Cheng und U. Landmann, *Science* **260**, 1304 (1993).
- [40] I. Schek und J. Jortner, *J. Chem. Phys.* **104**, 4337 (1996).

-
- [41] T. Raz und R. D. Levine, *J. Chem. Phys.* **105**, 8097 (1996).
 - [42] R. S. Averback und M. Ghaly, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* **90**, 191 (1994).
 - [43] J. D. Pelletier, M. H. Shapiro und T. A. Tombrello, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* **76**, 296 (1992).
 - [44] K.-H. Müller, *J. Appl. Phys.* **61**, 2516 (1992).
 - [45] Y. Kuk, M. F. Jarrold, P. J. Silverman, J. E. Bower und W. L. Brown, *Phys. Rev B* **39**, 11168 (1989).
 - [46] M. F. Jarrold und J. E. Bower, *J. Chem. Phys.* **97**, 8312 (1992).
 - [47] W. Eberhardt, P. Fayet, D. M. Cox, Z. Fu, A. Kaldor, R. Sheerwood und D. Sonderricker, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 780 (1990).
 - [48] G. Vandoni, C. Félix, R. Monot, J. Buttet und W. Harbich, *Chem. Phys. Lett.* **229**, 51 (1994).
 - [49] G. Vandoni, C. Félix, C. Goyhenex, R. Monot, J. Buttet und W. Harbich, *Surf. Sci.* **331**, 925 (1995).
 - [50] G. M. Francis, I. M. Goldby, L. Kuipers, B. von Issendorf und R. E. Palmer, *J. Chem. Soc.* **1**, 665 (1996).
 - [51] U. Heiz, F. Vanoli, L. Trento und W.-D. Schneider, *Rev. Sci. Instr.* **65**, 1986 (1997).
 - [52] B. Wrenger und K. H. Meiwes-Broer, *Rev. Sci. Instr.* **68**, 2027 (1997).
 - [53] E. Gelfort, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.* **14**, 349 (1974).
 - [54] B. von Issendorf und R. E. Palmer, *Rev. Sci. Instr.* **70**, 4497 (1999).
 - [55] T. M. Bernhardt, B. Kaiser und K. Rademann, *Z. Phys. Chem.* **195**, 273 (1996).
 - [56] B. Kaiser, T. Bernhardt und K. Rademann, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* **125**, 223 (1997).
 - [57] B. Kaiser, T. M. Bernhardt und K. Rademann, *Z. Phys. D* **195**, 327 (1997).
 - [58] B. Kaiser, T. M. Bernhardt und K. Rademann, *Appl. Phys. A* **66**, 711 (1998).
 - [59] B. Kaiser, T. M. Bernhardt und K. Rademann, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 2918 (1999).
 - [60] Y. Tai und J. Murakami, *Chem. Phys. Lett.* **339**, 9 (2001).
 - [61] Y. Tai und J. Murakami, *J. Chem. Phys.* **117**, 4317 (2002).
 - [62] R. B. Gerber, *Chem. Rev.* **87**, 29 (1987).

-
- [63] A. Amirav, Comments At. Mol. Phys. **24**, 187 (1990).
- [64] R. G. Cooks, T. Ast und M. A. Mabud, Int. J. Mass Spectrom. Ion. Proc. **100**, 209 (1990).
- [65] C. Yeretzian, R. D. Beck und R. L. Whetten, Int. J. Mass. Spectrom. Ion. Proc. **135**, 79 (1994).
- [66] T. M. Bernhardt, *Dissertation: Untersuchung zur Wechselwirkung gröÙenselektierter Antimon- und Bismutclusterionen mit einer Graphit(0001)-OberfläÙe bei Energien bis zu 600 eV*, Humboldt-Universität zu Berlin, 1997.
- [67] B. Stegemann, T. M. Bernhardt, B. Kaiser und K. Rademann, Surf. Sci. **511**, 153 (2002).
- [68] W. Yamaguchi, K. Yoshimura, Y. Tai, Y. Maruyama, K. Igarashi, S. Tanemura und J. Murakami, Chem. Phys. Lett. .
- [69] M. Turra, B. Waldschmidt, B. Kaiser und R. Schäfer, Rev. Sci. Instr. **79**, 013905 (2008).
- [70] C. Rajesh und C. Majumder, J. Chem. Phys. **126**, 244704 (2007).
- [71] H. Baumgärtel, E. U. Franck und W. Grünbein, *Gaseous Molecular Ions*, Steinkopff Verlag Darmstadt, Springer Verlag New York, 1. Auflage, 1992.
- [72] H. M. Rosenstock, M. B. Wallenstein und H. Eyring, Proc. Nat. Acad. Sci. **38**, 667 (1952).
- [73] B. Waldschmidt, M. Turra, J. A. Becker und R. Schäfer, Z. Phy. Chem. **221**, 1569 (2007).
- [74] J. B. Hopkins, P. R. R. Landrige-Smith, M. D. Morse und R. E. Smalley, J. Chem. Phys. **78**, 1627 (1983).
- [75] W. Bouwen, P. Thoen, F. Vanhoutte, S. Bouckaert, F. Despa, H. Weidele, R. E. Silverans und P. Lievens, Rev. Sci. Instr. **71**, 54 (2000).
- [76] T. Hirara, S. Pokrant und J. A. Becker, Chem. Phys. Lett. **294**, 357 (1998).
- [77] J. Woenckhaus und J. A. Becker, Rev. Sci. Instr. **65**, 2019 (1994).
- [78] L. Bergmann und C. Schaefer, *Lehrbuch der Experimentalphysik: Vielteilchen Systeme*, Walter de Gruyter, 1. Auflage, 1992.
- [79] J. B. Anderson, R. P. Andres und J. B. Fenn, Adv. Chem. Phys **10**, 275 (1966).
- [80] J. C. Grossmann und L. Mitas, Phys. Rev. B. **52**, 16753 (1995).

-
- [81] K. M. Ho, A. A. Shvartsburg, B. Pan, Z. Y. Lu, C. Z. Wang, J. G. Wacker, J. L. Fye und M. F. Jarrold, *Natur.* **392**, 582 (1998).
- [82] L. Mitas, J. C. Grossmann, I. Stich und J. Tobik, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 1479 (2000).
- [83] P. Milani und W. D. Heer, *Rev. Sci. Instr.* **61**, 1835 (1990).
- [84] S. Schäfer, M. Mehring, R. Schäfer und P. Schwerdtfeger, *Phys. Rev. A* **76**, 052515 (2007).
- [85] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, VCH, Weinheim, 1. Auflage, 1990.
- [86] Scoles, *Atomic and Molecular Beam Methods*, Oldenburg, 3. Auflage, 1992.
- [87] E. W. Bier, K. Becker und W. Henkes, *Z. Phys.* **146**, 333 (1956).
- [88] O. F. Hagen, *Surf. Sci.* **106**, 101 (1981).
- [89] P. Milani und W. A. D. Heer, *Rev. Sci. Instr.* **61**, 1835 (1990).
- [90] F. Seffrin, *Diplomarbeit*, Universität Darmstadt, 2005.
- [91] J. T. Lau, W. Wurth und H.-U. E. A. Achleitner, *Low Temperature Physics* **29**, 223 (2003).
- [92] R. Klingerer, P. S. Brechthold, M. Neeb und W. Eberhardt, *Rev. Sci. Instr.* **73**, 1803 (2002).
- [93] B. Klipp, M. Grass, J. Müller, D. Stolcic, U. Lutz, G. Ganteför, T. Schlenker, J. Boneberg und P. Leiderer, *Appl. Phys.* , 547 (2001).
- [94] W. Wien, *Ann. Phys.* **8**, 244 (1902).
- [95] W. C. Wiley und I. H. McLaren, *Rev. Sci. Instr.* **26**, 1150 (1955).
- [96] W. D. Knight, K. Clemenger, W. A. de Heer, W. A. Saunders, M. Y. Chou und M. L. Cohen, *Phys. Rev. Lett.* **52**, 2141 (1984).
- [97] K. L. Hing, R. G. Wheeler, W. L. Wilson und M. A. Ducan, *J. Chem. Phys.* **87**, 34015 (1987).
- [98] W. Branz, N. Malinowski, H. Schaber und T. P. Martin, *Chem. Phys. Lett.* **47**, 245 (2000).
- [99] C. Majumder, V. Kumar, H. Mizuseki und Y. Kawazoe, *Phys Rev. B* **64**, 233405 (2001).
- [100] V. I. Karataev, B. A. Mamyrin und D. V. Shmikk, *Sov. Phys. Tech. Phys.* **16**, 1177 (1972).

- [101] K. H. Meiwes-Broer und H. Lutz, *Sov. Phys. Tech. Phys.* **26**, 615 (1984).
- [102] J. Großer, *Einführung in die Teilchenoptik*, Teubner Verlag Stuttgart, 1. Auflage, 1983.
- [103] P. Milani und W. D. Heer, *Rev. Sci. Instr.* **62**, 670 (1991).
- [104] J. Opitz-Coutureau, *Dissertation: Hyperthermische Streuung von Antimonclustern an unterschiedlich harten Oberflächen*, Humboldt-Universität zu Berlin, 2004.
- [105] H.-J. Güntherodt und R. Wiesendanger, *Scanning Tunneling Microscopy I*, Springer Verlag, Surface Science, 2. Auflage, 1994.
- [106] H.-J. Güntherodt und R. Wiesendanger, *Scanning Tunneling Microscopy II*, Springer Verlag, Surface Science, 2. Auflage, 1994.
- [107] H.-J. Güntherodt und R. Wiesendanger, *Scanning Tunneling Microscopy III*, Springer Verlag, Surface Science, 2. Auflage, 1994.
- [108] K. Besocke, *Surf. Sci.* **181**, 145 (1987).
- [109] R. J. Hamers, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **40**, 531 (1989).
- [110] aus Omicron, *Bedienungsanleitung AFM/STM*, 1985.
- [111] E. Riedel, *Anorganische Chemie*, de Gruyter, 2. Auflage, 1990.
- [112] S.-I. Park und S. F. Quate, *Appl. Phys. Lett.* **48**, 112 (1986).
- [113] D. Tománek, S. G. Louie, H. J. Mamin, D. W. Abraham, R. E. Thomson und E. Ganz, *Phys. Rev. B* **37**, 7790 (1987).
- [114] M. J. Pilling und P. W. Seakins, *Reaction Kinetics*, Oxford University Press, 1. Auflage, 1995.
- [115] H.-P. Cheng und U. Landmann, *J. Phys. Chem.* **98**, 3527 (1994).
- [116] U. Even, I. Scheck und J. Jortner, *Chem. Phys. Lett.* **202**, 303 (1993).
- [117] R. D. Levine und R. B. Bernstein, *Molecular Reaction Dynamics and Chemical Reactivity*, Oxford Univ. Press., New York, 1. Auflage, 1987.
- [118] E. Hendell, U. Even, T. Raz und R. D. Levine, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 2670 (1995).
- [119] P. A. Hervieux und D. H. E. Gross, *Z. Phys. D* **33**, 295 (1995).
- [120] D. Gross, P. A. Hervieux und M. E. Shapiro, *Z. Phys. D* **39**, 75 (1997).
- [121] M. E. Shapiro, P. J. Kuntz, K. Möhring, P. A. Hervieux, D. Gross und M. E. Madjet, *Z. Phys. D* **41**, 219 (1997).

-
- [122] T. Raz, U. Even und R. D. Levine, J. Chem. Phys. **103**, 5394 (1995).
- [123] H. Akazawa und Y. Murata, J. Chem. Phys. **92**, 5551 (1990).
- [124] H. Niehus, W. Heiland und E. Taglauer, Surf. Sci. Rep. **17**, 213 (1993).
- [125] P. Weis, J. Rockenberger, R. D. Beck und M. M. Kappes, J. Chem. Phys. **104**, 3629 (1990).
- [126] J. W. Rabalais, *Low Energy Ion-Surface Interactions*, Wiley and Sons, Chichester, 1. Auflage, 1994.
- [127] K. H. Kingdon und I. Langmuir, Phys. Rev. **21**, 380 (1923).
- [128] H. E. Ives, Phys. Rev. **21**, 385 (1923).
- [129] W. Heiland, *The Interaction of Molecular Ions with Surfaces aus J.W. Rabalais [126]*, Wiley and Sons, Chichester, 1994.
- [130] H. I. Kenttämäa und R. G. Cooks, Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc. **64**, 79 (1985).
- [131] M. J. DeKrey, H. I. Kenttämäa, V. H. Wysocki und R. G. Cooks, Org. Mass. Spectrom. **21**, 193 (1986).
- [132] R. D. Beck, P. S. John, M. L. Homer und R. L. Whetten, Science **253**, 879 (1991).
- [133] G. Wedler, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim, 1. Auflage, 1987.
- [134] C. L. Cleveland und U. Even, Science **257**, 355 (1992).
- [135] H.-P. Cheng und U. Landmann, J. Chem. Phys. **98**, 3527 (1994).
- [136] P. M. S. John und R. L. Whetten, Chem. Phys. Lett. **196**, 330 (1992).
- [137] J. Laskin und H. Futrell, Am. Soc. for Mass Spectr. **14**, 1347 (2003).
- [138] R. D. Beck, J. Rockenberger, P. Weis und M. M. Kappes, J. Chem. Phys. **104**, 3638 (1996).
- [139] T. Baer und W. Hase, *Unimolecular Reaction Dynamics: Theory and Experiment*, Oxford University Press, New York, 1. Auflage, 1966.
- [140] R. Schäfer, Z. Phys. Chem. **217**, 989 (2003).
- [141] M. F. Jarrold, Science **252**, 1085 (1991).
- [142] K. A. Jackson, M. Yang, I. Chaudhuri und T. Frauenheim, Phys. Rev. A **71**, 033205 (2005).

-
- [143] R. Schäfer, S. Schlecht, J. Woenckhaus und J. A. Becker, Phys. Rev. Lett. **76**, 471 (1996).
- [144] T. Bachels und R. Schäfer, Chem. Phys. Lett. **324**, 385 (2000).
- [145] K. LaiHing, R. G. Wheeler, W. L. Wilson und M. A. Duncan, J. Chem. Phys. **87**, 3401 (1987).
- [146] A. A. Shvartsburg und M. F. Jarrold, Phys. Rev. A **60**, 1999 (1235).
- [147] R. R. Hudgins, M. Imai, M. F. Jarrold und P. Dugourd, J. Chem. Phys. **111**, 7865 (1999).
- [148] J. M. Hunter, J. L. Fye, M. F. Jarrold und J. E. Bower, Phys. Rev. Lett. **73**, 2063 (1994).
- [149] T. Bachels, R. Schäfer und H.-J. Güntherodt, Phys. Rev. Lett. **84**, 4890 (2000).
- [150] A. A. Shvartsburg, B. Liu, Z.-Y. Lu, C.-Z. Wang, M. F. Jarrold und K.-M. Ho, Phys. Rev. Lett. **83**, 2167 (1999).
- [151] B. Liu, Z.-Y. Lu, B. Pan, C.-Z. Wang, K.-M. Ho, A. A. Shvartsburg und M. F. Jarrold, J. Chem. Phys. **109**, 9401 (1998).
- [152] M. F. Jarrold, U. Ray, J. E. Bower und K. M. Creegan, J. Chem. Soc. Faraday Trans. **86**, 2537 (1990).
- [153] A. Terasaki, T. Tsukuda, H. Yasumatsu, T. Sugai und T. Kondow, Chem. Phys. Lett. **104**, 1387 (1996).
- [154] A. A. Shvartsburg und M. F. Jarrold, Chem. Phys. Lett. **317**, 615 (2000).
- [155] C. Lüder und K. H. Meiwes-Broer, Chem. Phys. Lett. **294**, 391 (1998).
- [156] C. Rajesh, C. Majumder, M. G. R. Rajan und S. K. Kulshreshtha, Phys. Rev. B **72**, 235411 (2005).
- [157] Y. Tai, W. Yamaguchi, Y. Maruyama, T. Mizota, K. Igarashi, S. Tanemura und J. Murakami, J. Phys. Chem. B **103**, 5500 (1999).
- [158] S. K. Loh, L. Lian und P. B. Armentrout, J. Am. Chem. Soc. **111**, 3167 (1989).
- [159] M. F. Jarrold und J. E. Bower, J. Phys. Chem. **92**, 5702 (1988).
- [160] N.-C. Lee, Soldering and Surf. Mount. Technol. **9**, 65 (1997).
- [161] J. H. Lau und C. Chang, Soldering and Surf. Mount. Technol. **11**, 17 (1999).
- [162] D. M. Lubman, W. E. Bell und M. N. Kronik, Anal. Chem. **55**, 1437 (1983).

Danksagung

Ich bedanke mich herzlich bei allen, die am Gelingen dieser Arbeit Anteil hatten.

Mein besonderer Dank gilt:

...Herrn Prof. Dr. R. Schäfer dafür, dass er mir die Doktorarbeit in seinem Arbeitskreis ermöglicht hat und jeder Zeit bei theoretischen und praktischen Problemen zur Seite stand.

...der Friedrich-Ebert-Stiftung für die finanzielle Unterstützung während des Studiums und der Promotion.

...allen Mitarbeiter der Arbeitsgruppe für die Hilfsbereitschaft und die freundschaftliche Arbeitsatmosphäre: Herrn PD Dr. B. Kaiser, Sascha Schäfer, Ulrich Lumb, Alexander Schiesser, Benjamin Waldschmidt, Max Mehring, Urban Rohrmann, Paul Jochem, Alikı Kyriopoulos, Anna Thurner und Sven Heiles.

...den Werkstätten für ihre exzellente Arbeit, ohne die diese Arbeit nicht zustande gekommen wäre. Stellvertretend für alle danke ich Herrn R. Gunkel, Herrn H. Jung und Herrn J. Ühlken.

...für die gute Zusammenarbeit im Labor und das Vorantreiben der Arbeit besonders Benjamin Waldschmidt, Alexander Schiesser und Herrn PD Dr. B. Kaiser.

...für zahlreiche Diskussionen und Anregungen zur Durchführung der Arbeit besonders Sascha Schäfer.

...allen, die mich mit offenen Armen in Hessen aufgenommen haben und mir das Gefühl gegeben haben Zuhause zu sein.

...für die seelische Unterstützung allen meinen Freunden.

...und natürlich auch meiner Familie.

...und Volker.

Turra, Mike
Goethestr. 40
64285 Darmstadt

15.05.2008

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich meine Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Turra, Mike
Goethestr. 40
64285 Darmstadt

15.05.2008

Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

LEBENS LAUF

MIKE TURRA

PERSÖNLICHE ANGABEN

Geburtsdatum: 29. Mai 1978

Geburtsort: Eutin

Eltern: Claudia Sucevic und Roland Turra

SCHULAUSBILDUNG

07/1984-06/1988 Grundschule Bad Malente-Gremsmühlen

08/1988-06/1994 Realschule Bad Malente-Gremsmühlen

08/1994-07/1997 Fachgymnasium Eutin

WEHRDIENST

07/1997-09/1998 Zivildienst im Altenheim Immenhof in Bad Malente-Gremsmühlen

STUDIUM

09/1998-07/2003 Chemiestudiums an der Universität Hannover

04/1999-03/2000 Biologiestudium an der Universität Hannover

07/2000 Vordiplomsprüfung in Chemie an der Universität Hannover

02/2003 Diplomabschlussprüfungen in Chemie an der Universität Hannover

02/2003-07/2003 Diplomarbeit in der physikalischen Chemie an der Technischen Universität Darmstadt

PROMOTION

09/2003-07/2008 Promotion in physikalischer Chemie an der Technischen Universität Darmstadt

TÄTIGKEITEN

10/2003-08/2008 Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Technischen Universität Darmstadt

STIPENDIEN

03/2001-07/2003 Grundförderung der Friedrich-Ebert Stiftung

10/2004-09/2007 Graduiertenförderung der Friedrich-Ebert Stiftung

PUBLIKATIONEN

01/2008 M. Turra, B. Waldschmidt, B. Kaiser, R. Schäfer, *An improved time-of-flight method for cluster deposition and ion-scattering experiments*, Rev. Sci. Instr. **79**, 013905 (2008).

08/2007 B. Waldschmidt, M. Turra, R. Schäfer, *Surface-induced dissociation as a probe for the energetics and structure of lead clusters*, Z. Phys. Chem. **221**, 1569 (2007).

Darmstadt, 27. November 2008